

**Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von
Tetrakis(natriumphenylphosphinomethyl)methan**

von
Franz Poersch
aus
Chemnitz



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von
Tetrakis(natriumphenylphosphinomethyl)methan**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Franz Poersch

aus

Chemnitz

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Wegener

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens
2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

Der wichtigste Punkt ist, dass die Familie die
Hauptrolle spielt bei der Erziehung der Kinder. Die
Eltern sind die ersten Lehrer der Kinder. Sie vermitteln
ihnen die Werte und Normen der Gesellschaft. Die
Eltern sind auch die ersten, die den Kindern die
Grundregeln des Lebens beibringen.

Der zweite Punkt ist, dass die Familie die
Hauptrolle spielt bei der Erziehung der Kinder. Die
Eltern sind die ersten Lehrer der Kinder. Sie vermitteln
ihnen die Werte und Normen der Gesellschaft. Die
Eltern sind auch die ersten, die den Kindern die
Grundregeln des Lebens beibringen.

Meinen lieben Eltern

Meine liebsten Menschen, meine Eltern,
ich danke euch von ganzem Herzen für alles, was
ihr für mich getan habt. Ihr seid meine
Helden und meine Heldinnen. Ich liebe euch
unendlich und werde euch immer dankbar sein.

Ich hoffe, ihr seid glücklich und gesund.
Ich liebe euch beide sehr und werde euch
immer dankbar sein. Ich hoffe, ihr
habt eine tolle Zeit.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für
Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von Herrn Professor Dr.-Ing. H. Behrens
und Herrn Dr. J. Ellermann durchgeführt.

Herrn Dr. J. Ellermann möchte ich an dieser Stelle
für das Thema dieser Arbeit, für vielfache Anregungen
und Ratschläge, für die Diskussion der IR-Spektren,
sowie für sein mir stets entgegengebrachtes Vertrauen
meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin
Herrn Professor Dr.-Ing. H. Behrens für das meiner
Arbeit jederzeit entgegengebrachte Interesse und
für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Herrn Professor Dr. H. J. Bestmann und
Herrn Dr. R. Kunstmann (Institut für Organische Chemie)
danke ich für die Aufnahme und Diskussion der Massen-
spektren.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
A) <u>Allgemeiner Teil</u>	1
Einleitung.....	1
I) Die Reduktion von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan zu Tetrakis(alkaliphenylphosphinomethyl)methan.....	3
1) Die Reduktion von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit $K_6[Cr(CN)_6]$ bzw. $K_4[Ni(CN)_4]$	3
2) Die Reduktion von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit elementarem Natrium bzw. Kalium.....	9
II) Spiroheterocyclen mit Elementen der IV. Haupt- und Nebengruppe.....	12
1) Umsetzungen von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $(C_6H_5)_2MCl_2$ (M = Si, Ge, Sn).....	12
2) Umsetzungen von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $(\eta-C_5H_5)_2MCl_2$ (M = Zr, Hf).....	15
III) Spiroheterocyclen mit Elementen der V. Hauptgruppe.....	19
1) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $C_6H_5PCl_2$	19
2) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $C_2H_5PCl_2$	21
IV) Das chemische Verhalten von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ gegenüber CO_2 und CS_2	21
1) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit CO_2	23
2) Die hydrolytische Oxydation von $C[CH_2P(C_6H_5)COONa]_4$	23
3) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit CS_2	25
4) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit CS_2 in Argon- atmosphäre.....	35
5) Die Umsetzung von $C[CH_2P(S)(C_6H_5)CSNa]_4$ mit KCN.....	37
6) Die Umsetzung von $C[CH_2P(S)(C_6H_5)CSNa]_4$ mit CO.....	38
B) <u>Experimenteller Teil</u>	41
I) Allgemeine Vorbemerkungen.....	41
1) Arbeitsmethodik.....	41
2) Bemerkungen zu den Messungen.....	41
3) Bemerkungen zu den Analysen.....	42
II) Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	42

III) Beschreibung der Versuche.....	43
1) Die Reduktion von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit $K_6[Cr(CN)_6]$ und $K_4[Ni(CN)_4]$	43
2) Tetrakis(kaliumphenylphosphinomethyl)methan.....	44
3) Tetrakis(natriumphenylphosphinomethyl)methan.....	45
4) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $(C_6H_5)_2SiCl_2$..	46
5) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $(C_6H_5)_2GeCl_2$..	47
6) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $(C_6H_5)_2SnCl_2$..	48
7) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $(\eta-C_5H_5)_2ZrCl_2$	50
8) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $(\eta-C_5H_5)_2HfCl_2$	51
9) Die Umsetzung von $C[CH_2P(K)C_6H_5]_4$ mit $(\eta-C_5H_5)_2ZrCl_2$	52
10) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $C_6H_5PCl_2$	53
11) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $C_2H_5PCl_2$	54
12) Tetrakis(natrium-carboxyl-phenylphosphinomethyl)-methan.....	56
13) Tetrakis(phenylphosphinsäuremethyl)methan durch oxydative Hydrolyse von Tetrakis(natrium-carboxyl-phenylphosphinomethyl)methan.....	56
14) Tetrakis(phenylphosphinsäuremethyl)methan durch oxydative Hydrolyse von Tetrakis(natriumphenylphosphinomethyl)methan.....	57
15) Tetranatrium-2,7,11,16-tetraphenyl-2,3,6,7,11,12,15,16-(tetrathio-tetrasulfido)-2,7,11,16-tetraphosphonia (V)-4,5,13,14-tetraaza-spiro[8.8]heptadecan....	58
16) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit CS_2 in Argonatmosphäre.....	59
17) Tetranatrium-dikalium-2,7,11,16-tetraphenyl-2,3,6,7,11,12,15,16-(hexasulfido-dithio)-2,7,11,16-tetraphosphonia (V)-5,13-diaza-spiro[8.8]heptadecan.....	60
18) Tetranatrium-2,6,10,14-tetraphenyl-2,3,5,6,10,11,13,14-(tetrasulfido-tetrathio)-4,12-dioxo-2,6,10,14-tetraphosphonia (V)-spiro[7.7]pentadecan.....	61
C) <u>Zusammenfassung</u>	62

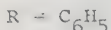
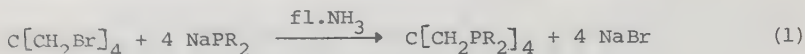
ALLGEMEINER TEIL

Einleitung

In der letzten Zeit wurde verschiedentlich über die Darstellung von di-, tri- und tetratertiären Alkyl- und Arylphosphinen ($R_2P(CH_2)_nPR_2$, $H_3C-C(CH_2PR_2)_3$, $P(O-C_6H_4PR_2)_3$; R = Alkyl oder Aryl, n = 1-5) und ihr komplexchemisches Verhalten berichtet¹⁻¹¹⁾. Sie wirken als zwei-, drei- und vierzählige Liganden und streben allgemein danach, ihre maximale Koordinationsfähigkeit an nur einem Koordinationszentrum (Metallatom oder -ion) zu erreichen. Auf diese Weise entstehen mono-, bi- und tricyclische Ringsysteme, die über das gemeinsame Koordinationszentrum miteinander verbunden sind. Mit der Darstellung von

-
- 1) J. Chatt u. R. G. Hayter, J. chem. Soc. [London] 1961, 773.
 - 2) W. Hewertson u. H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] 1962, 1490 und die dort zit. Lit.
 - 3) K. Issleib u. D. W. Müller, Chem. Ber. 92, 3175 (1959).
 - 4) J. Chatt u. H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] 1961, 4980.
 - 5) L. M. Venanzi, Angew. Chem. 76, 621 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 453 (1964) und die dort zit. Lit.
 - 6) T. E. W. Howell, S. A. J. Pratt u. L. M. Venanzi, J. chem. Soc. [London] 1961, 3167.
 - 7) J. G. Hartley, L. M. Venanzi u. D. C. Goodall, J. chem. Soc. [London] 1963, 3930.
 - 8) G. A. Barclay, R. S. Nyholm u. R. V. Varish, J. chem. Soc. [London] 1961, 4433.
 - 9) J. Chatt, F. A. Hart u. H. R. Watson, J. Chem. Soc. [London] 1962, 2537.
 - 10) T. M. Dunn, R. S. Nyholm u. S. Yamada, J. chem. Soc. [London] 1962, 1564.
 - 11) G. A. Barclay u. A. K. Banard, J. chem. Soc. [London] 1961, 4269.

Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan, $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ ¹²⁾, das durch Umsetzung von Pentaerythritetetrabromid¹³⁾ und Natriumdiphenylphosphid¹⁴⁾ in flüssigem Ammoniak gemäß (Gl. (1))



zugänglich ist, konnte erstmals ein vierzähniger Komplexligand dargestellt werden, der auf Grund seines tetraedrischen Neopentangerüsts nicht mehr alle Donoratome gegenüber nur einem Koordinationszentrum betätigen kann. So vermag $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ gegenüber einem Koordinationszentrum lediglich als ein-, zwei-¹⁵⁾, maximal aber nur als dreizähniger¹⁶⁻¹⁹⁾, gegenüber zwei Koordinationszentren als gleichzeitig drei- und einzähniger, oder zweimal zweizähniger, gegenüber drei Koordinationszentren als einmal zwei- und zweimal einzähniger, und schließlich gegenüber vier Koordinationszentren als viermal einzähniger Komplexligand zu fungieren. Von diesen Möglichkeiten sollte die zweimal zweizählige Wirkungsweise bevorzugt sein, da sie zum größten Chelateffekt führt. Tatsächlich haben

-
- 12) J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. **99**, 653 (1966).
 - 13) H. B. Schurink, W. H. Carothers u. M. L. Mc Ewen, Org. Syntheses Coll. Vol. **2**, 476 (1948).
 - 14) W. Müller, Dissertation, Universität Tübingen 1957.
 - 15) J. Ellermann u. W. H. Gruber, Z. Naturforsch. im Druck.
 - 16) J. Ellermann u. W. H. Gruber, Angew. Chem. **80**, 115 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 129 (1968).
 - 17) J. Ellermann, H. Behrens, H. Dobrzanski u. F. Poersch, Z. anorg. allg. Chem. im Druck.
 - 18) J. Ellermann, H. Behrens u. H. Dobrzanski, Z. Naturforsch. **23b**, 560 (1968).
 - 19) J. Ellermann u. W. H. Gruber, Z. anorg. allg. Chem. im Druck.

nun zahlreiche Untersuchungen gezeigt, daß Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan und seine Chalkogen²⁰⁾ - und Halogen²¹⁾ - Derivate bevorzugt als zweimal zweizählige Reaktionspartner wirken und die Synthese spiroheterocyclischer Komplexverbindungen²²⁻²⁸⁾ und Assoziat^{20,21)} ermöglichen.

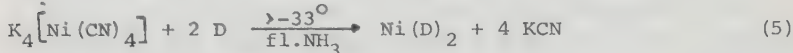
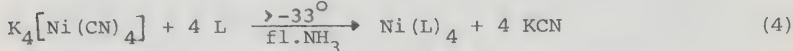
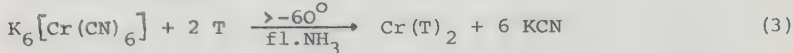
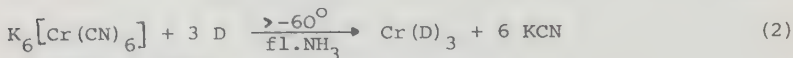
I) Die Reduktion von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan zu Tetrakis(alkaliphenylphosphinomethyl)methan

1) Die Reaktion von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit $\text{K}_6[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ bzw. $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$

In einer Reihe von Arbeiten konnten Behrens et al.^{29,30)} zeigen, daß die zu den Metallcarbonylen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ isoelektronischen Cyanometallate(O) $\text{K}_6[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ³¹⁾ und $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ³²⁾ in flüssigem Ammoniak grundsätzlich leichter

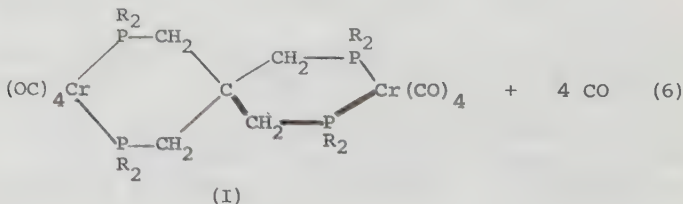
- 20) J. Ellermann u. D. Schirmacher, Chem. Ber. 100, 2220 (1967).
- 21) J. Ellermann u. D. Schirmacher, Chem. Ber. im Druck (1969).
- 22) J. Ellermann u. K. Dorn, Z. Naturforsch. 20b, 920 (1965).
- 23) J. Ellermann u. K. Dorn, J. organometal. Chem. 6, 157 (1966).
- 24) J. Ellermann u. K. Dorn, Angew. Chem. 78, 547 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 516 (1966).
- 25) J. Ellermann u. W. H. Gruber, Z. Naturforsch. 22b, 1248 (1967).
- 26) J. Ellermann u. D. Schirmacher, Z. anorg. allg. Chem. 360, (1968).
- 27) J. Ellermann u. W. H. Gruber, Chem. Ber. 101, 3234 (1968).
- 28) J. Ellermann u. W. H. Gruber, Chem. Ber. 102, (1969).
- 29) H. Behrens u. A. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 341, 124 (1965).
- 30) H. Behrens, K. Meyer u. A. Müller, Z. Naturforsch. 20b, 74 (1965).
- 31) J. W. Easters u. W. M. Burgess, J. Amer. chem. Soc. 64, 1187 (1942).
- 32) E. A. Heintz, J. inorg. nuclear Chem. 21, 261 (1961).

Substitutionen zugänglich sind, als die entsprechenden Metallcarbonyle. So reagieren sie bereits bei niedrigen Temperaturen mit N-, P-, As- und Sb-Liganden unter Ersatz sämtlicher CN-Gruppen zu neuartigen Element(O)komplexen^{33,34)} (Gleichungen (2) - (5)):



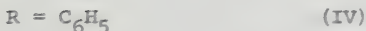
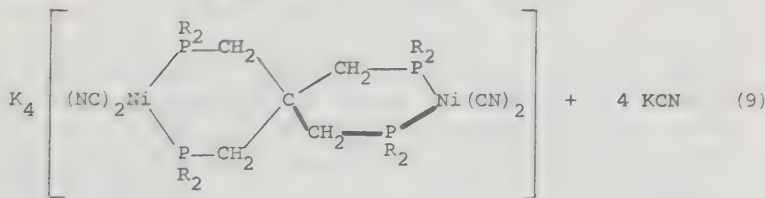
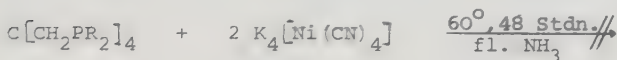
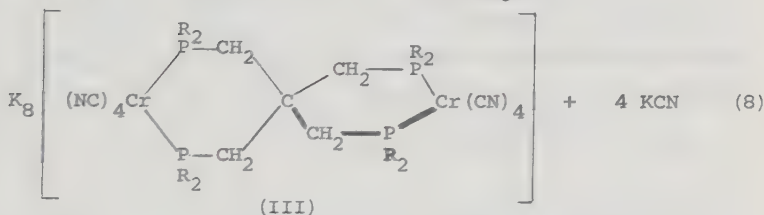
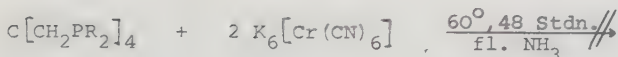
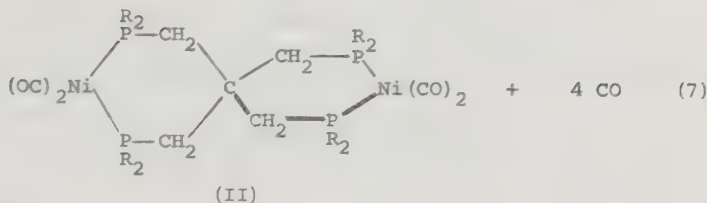
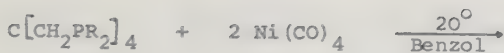
(D = 1,10-Phenanthrolin; 2,2'-Bipyridyl; $(C_6H_5)_2P(CH_2)_n P(C_6H_5)_2$, n = 1 u. 2; $(C_6H_5)_2As(CH_2)_2As(C_6H_5)_2$. T = 2,2',2''-Tripyridyl. L = $P(C_6H_5)_3$; $As(C_6H_5)_3$; $Sb(C_6H_5)_3$).

Nachdem die Metallcarbonyle $Cr(CO)_6$ und $Ni(CO)_4$ sich mit $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ entsprechend den Gleichungen (6) und (7) zu spiroheterocyclischen Metallcarbonylkomplexen^{23,24)} (I) u. (II) umsetzen, sollte man erwarten, daß in Analogie hierzu $K_6[Cr(CN)_6]$ und $K_4[Ni(CN)_4]$ salzartige, spiroheterocyclische Cyanokomplexe bilden (Gl. (8) und (9)).

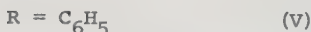
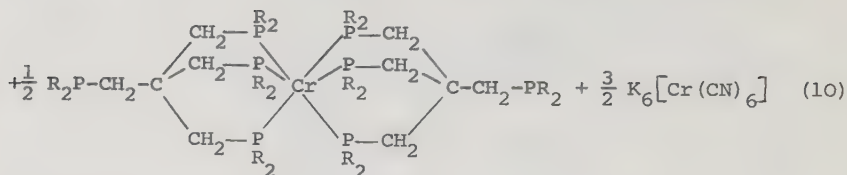
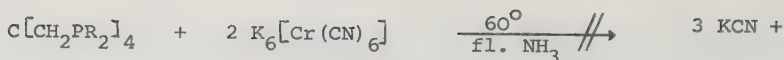


33) H. Behrens u. U. Anders, Z. Naturforsch. 19b, 767 (1964).

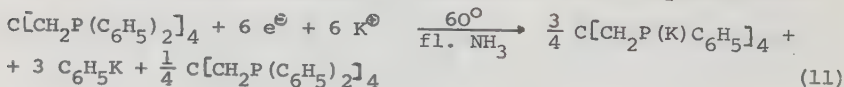
34) H. Behrens u. N. Harder, Chem. Ber. 97, 426 (1964).



Tatsächlich entsteht jedoch, wie insbesondere am Beispiel des $K_6[Cr(CN)_6]$ gezeigt werden konnte, weder ein spiroheterocyclischer Cyanokomplex (Gl. (8)), noch wird, wie auf Grund der Untersuchungen von Behrens et al. zu erwarten gewesen wäre, gemäß (Gl. (10)) ein neuartiger Element(O)komplex gebildet.



Vielmehr deuten die bisherigen Ergebnisse³⁵⁾ darauf hin, daß $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ entsprechend (Gl. (11)) teilweise reduziert und das Kalium-cyano-chromat(0) gemäß (Gl. (12)) oxydiert wird.



Das nach (Gl. (11)) gebildete Phenylkalium erleidet in flüssigem Ammoniak Ammonolyse³⁶⁾ zu Benzol und Kaliumamid (Gl. (13)), so daß als Reaktionsprodukte $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{K})\text{C}_6\text{H}_5]_4$, C_6H_6 , $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ und KNH_2 zu erwarten sind. Wie nun Behrens und Ziegler³⁷⁾ erstmals zeigen konnten, sind $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ und KNH_2 in flüssigem Ammoniak nicht nebeneinander beständig. In Abhängigkeit von der Menge Kaliumamid setzen sie sich unter Freisetzung von KCN, N_2 und H_2 und Bildung von $\text{NH}_4^\oplus$ -Ionen zu graugrünen, vollkommen unlöslichen Kalium-ammonium-amido-cyanochromaten

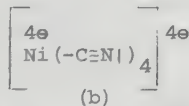
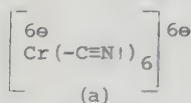
35) F. Poersch, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg (1966).

36) C. B. Wooster u. N. W. Mitchell, J. Amer. chem. Soc. **52**, 688 (1930).

37) H. Behrens u. W. Ziegler, unveröffentlichte Ergebnisse; W. Ziegler, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg (1966).

unbekannter Struktur um. In Analogie hierzu finden sich auch hier weder $K_3[Cr(CN)_6]$ noch KNH_2 , sondern ebenfalls KCN und graugrüne bis braungrüne Kalium-ammonium-amido-cyano-chromate. Da sie infolge ihrer Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen polaren und unpolaren Lösungsmitteln weder gereinigt noch getrennt werden können, ist eine Charakterisierung dieser, vermutlich uneinheitlich-polymeren Verbindungen bisher nicht möglich gewesen. Neben den analytisch feststellbaren Bauelementen Kalium und Chrom, lassen sich an Hand des in festem Zustand aufgenommenen IR-Spektrums noch NH_4^+ (in cm^{-1} : νNH : 3140 m,b; δNH_2 : 1405/1380 st,b), Brücken- NH_2 -Gruppen³⁸⁾ (in cm^{-1} : $\nu_{as} NH_2$: 3240 m-st; $\nu_s NH_2$: 3190 m; δNH_2 : 1530 st; γNH_2 : 1155/1100 m,b; τNH_2 : 1030/1020 s,b; ζNH_2 : 885 sst), sowie endständige CN-Gruppen (in cm^{-1} : νCN : 2130 s-m, 2080 m, 2030 s und 1980 m) nachweisen. Die Bildung von N_2 und H_2 konnte bisher nicht eindeutig belegt werden. Ohne auf die ebenfalls sehr uneinheitlich verlaufende Reaktion zwischen $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ und $K_4[Ni(CN)_4]$ näher einzugehen, sei abschließend noch vermerkt, daß auch $K_4[Ni(CN)_4] \cdot C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ zu $C[CH_2P(K)C_6H_5]_4$ reduziert.

Als Ursache für das ausgesprochen reduktive Verhalten dieser Cyanometallate(O) gegenüber $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ dürfte in erster Linie die hohe negative Aufladung der Metalle (Formeln (a) und (b) in Frage kommen.

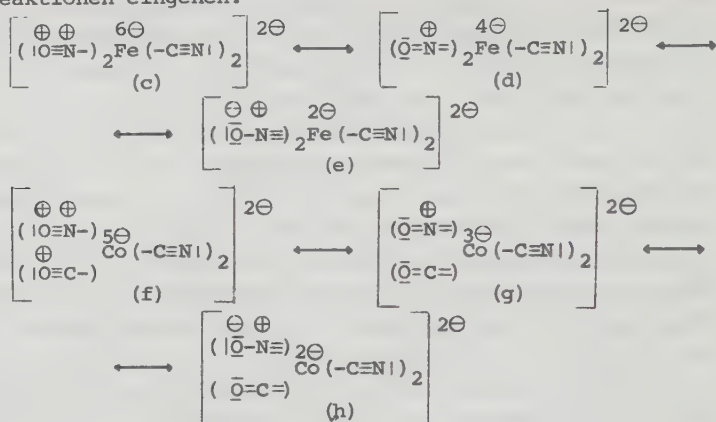


Da in den kürzlich von Behrens et al.³⁹⁾ dargestellten Nitrosyl- und Nitrosylcarbonyl-cyanometallaten, $K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$ und $K_2[Co(NO)(CO)(CN)_2]$ die negative Aufladung der Zentralmetalle (mesomere Formeln (c) und (f) über die NO- und CO-Gruppen durch Elektronen-Rückkopplung weitgehend abgeführt werden kann (mesomere Formeln (d) und (e) bzw. (g) und (h)),

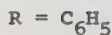
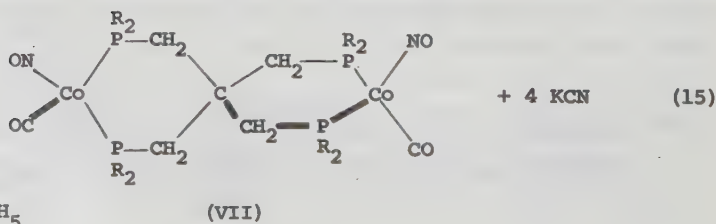
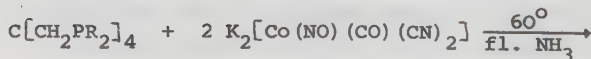
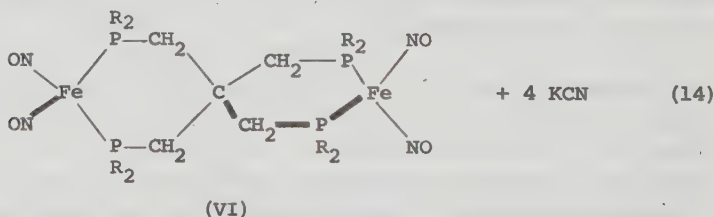
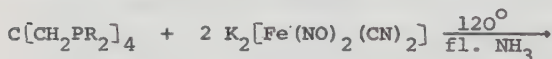
38) K. Brodersen u. H. J. Becher, Chem. Ber. 89, 1487 (1956).

39) H. Behrens, E. Lindner u. H. Schindler, Chem. Ber. 99, 2399 (1966).

sollten sie gegenüber $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ in flüssigem Ammoniak keinerlei reduzierende Wirkung mehr zeigen und nur Substitutionsreaktionen eingehen.



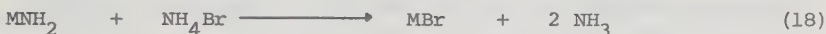
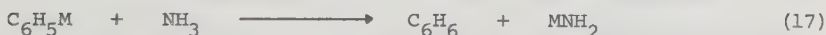
Tatsächlich reagieren $K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$ und $K_2[Co(NO)(CO)(CN)_2]$ mit $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ in flüssigem NH_3 unter Ersatz sämtlicher $CN^\ominus$ -Gruppen zu spiroheterocyclischen Eisennitrosyl- und Kobaltnitrosylcarbonylkomplexen (Gl. (14) und (15)).



Da das Tetrakaliumtetraphosphid, $C[CH_2P(K)C_6H_5]_4$, entsprechend den Gleichungen (11) - (13) nur schwer analysenrein zu erhalten ist, war die direkte Darstellung desselben und der analogen Natriumverbindung von besonderem Interesse, da beide Verbindungen als Ausgangsmaterialien für die Synthese neuartiger Spiroheterocyclen sehr geeignet erscheinen.

2) Die Reduktion von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit elementarem Natrium bzw. Kalium

Zur Darstellung der Tetraalkalitetraphosphide setzt man Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan mit Natrium oder Kalium in flüssigem Ammoniak (in Dioxan⁴⁰⁾ verläuft die Reaktion äußerst langsam) im Molverhältnis 1 : 8 bei -33° gemäß Gl. (16) um.



M = Na, K

Unter Farbwechsel von blau über grün entstehen die orangegelben Tetrakis(alkaliphenylphosphinomethyl)methane. Das ebenfalls gebildete C_6H_5M erleidet in flüssigem NH_3 Ammonolyse^{36,41)} zu Benzol und Alkalimetallamid, welches durch äquimolare Mengen NH_4Br zu NH_3 und Alkalimetallbromid zersetzt wird¹²⁾ (Gl. (17) und (18)). Nach Abdampfen des NH_3 und Benzols bei Raumtemperatur können beide Verbindungen durch Extraktion mit THF vom MBr getrennt und aus der Lösung mit Petroläther gefällt werden. Da die Tetraalkalitetraphosphide in THF sehr gut löslich sind, beträgt die Ausbeute nur ca. 75 - 80 %. Der Umsatz ist jedoch - wie die Bestimmung der Alkalimetallbromide zeigt - nahezu quantitativ. Obschon die guten Löslichkeiten dieser

40) K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1125 (1959).

41) H. White, J. Amer. chem. Soc. 45, 779 (1923).

Tetrakis(alkaliphenylphosphinomethyl)methane in polaren Lösungsmitteln wie z. B. THF eine weitgehend ionogene Struktur vermuten lassen, zeigen Leitfähigkeitsmessungen, daß die Alkalimetalle homöopolar am Phosphor gebunden sind und es sich bei den Tetrakis(alkaliphenylphosphinomethyl)-methanen um Nichtelektrolyte handelt. Elementaranalysen aller Elemente und osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen in THF beweisen die Zusammensetzung und den monomeren Bau der Verbindungen. In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß die Molekulargewichte der in THF gelösten Tetrakis(alkalimetallphenylphosphinomethyl)methane bei längerem Stehen ansteigen, was auf die Bildung von Addukten (1 : 1 bis 1 : 4) mit dem Lösungsmittel zurückgeführt wird. Die Strukturen der Verbindungen werden durch IR-Spektren, welche die Schwingungen des Neopentangerüsts [νCC_4 , δCH_2 , γCH_2 , ξCH_2 (νCH_2 von Nujol verdeckt)] und der C-P(M) C_6H_5 -Gruppen ($\nu_{1-3} \text{P-C}_6\text{H}_5^{23,42,43}$, $\nu \text{P-CH}_2$, $\gamma \text{P-C}_6\text{H}_5$, $\nu \text{P-M}$, $\delta \text{H-C-P}$) zeigen, bewiesen. In Tab. 1 sind diese charakteristischen Absorptionen mit ihren Zuordnungen zusammengestellt. Für die νCC_4 und ξCH_2 , sowie die $\nu_2 \text{P-C}_6\text{H}_5$ und $\nu \text{P-CH}_2$ kann eine abgrenzende Zuordnung nicht gegeben werden, da die genannten Schwingungen in einem sehr engen Frequenzbereich auftreten. Bemerkenswert erscheint, daß die zu den P(M) C_6H_5 -Gruppen gehörigen Absorptionen nur einfach auftreten. Daraus kann geschlossen werden, daß die vier P(M) C_6H_5 -Gruppen der Tetraalkalitetraphosphide nicht über das Neopentangerüst miteinander koppeln. Die $\nu \text{P-M}$ treten entsprechend dem polaren Charakter der Metall-Phosphor Bindung als breite, intensitätsstarke Absorptionen auf. In ihrer Lage entsprechen sie den massenmäßig vergleichbaren P-F- und P-Cl-Valenzschwingungen⁴⁴⁾.

42) J. Goubeau u. G. Wenzel, Z. physik. Chem. N. F. 45, 31 (1965).

43) J. Goubeau u. D. Langhardt, Z. anorg. allg. Chem. 338, 163 (1965).

44) H. Siebert, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1966.

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen der in Nujol suspendierten $C[CH_2P(M)C_6H_5]_4$ ($M = Na, K$) in cm^{-1}

Zuordnung	$C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$	$C[CH_2P(K)C_6H_5]_4$
$\nu C-H_{arom.}$	3080 s ⁺)	
νCH_2	2950 s ⁺)	
νCH_2	2870 s ⁺)	
δCH_2	1415 m	1410 m
γCH_2	1257 m	1252 m
$\nu_1 P-C_6H_5$	1122 m	1120 m
$\nu CC_4/\delta CH_2$	1050 m	1042 m
$\nu P-Na(?)$	860 st, b]	
$\nu CC_4/\delta CH_2$	850 m, Sch]	850 s-m
		815 Sch
$\nu_2 P-C_6H_5/\nu P-CH_2$	682 m	680 m-st
$\nu P-K(?)$		593 m-st, b
$\nu P-CH_2/\delta H-C-P$	557 m-st	560 m
$\delta P-C_6H_5$	514 m-st	522 m
$\nu_3 P-C_6H_5$	476 m-st	476 m-st
⁺) in Fluorolub Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, b = breit		

Versuche, $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ durch Reduktion von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit Natriumamalgam in Benzol oder mit granuliertem Natrium in Tetrahydrofuran darzustellen, führten nicht zum Erfolg.

Auf Grund des Neopentangerüsts kann für die Tetraalkali-tetraphosphide erwartet werden, daß sie ähnlich wie das tetra-tertiäre Phosphin $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ bevorzugt als zweimal zwei-zählige Reaktionspartner reagieren. Durch Umsetzung mit Organonichtmetall- oder Organometalldihalogeniden im Molverhältnis 1 : 2 sollten sie die Synthese kovalenter nichtmetall- und metallhaltiger Spiroheterocyclen ermöglichen.

II) Spiroheterocyclen mit Elementen der IV. Haupt- und Nebengruppe

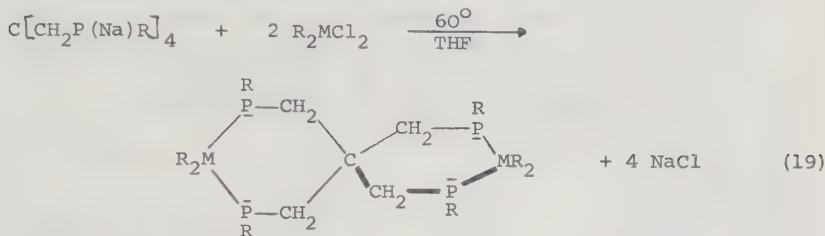
In den letzten Jahren haben sich zahlreiche Autoren mit der Darstellung von Organonichtmetall- und Organometallphosphinen mit Elementen der IV. Hauptgruppe beschäftigt⁴⁵⁻⁵⁴⁾. Cyclische Organometallphosphine sind dagegen in der Literatur noch nicht beschrieben.

1) Umsetzungen von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $(C_6H_5)_2MCl_2$ (M = Si, Ge, Sn)

Setzt man $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $(C_6H_5)_2MCl_2$ (M = Si⁵⁵⁾, Ge, Sn⁵⁶⁾) im Molverhältnis 1 : 2 in THF bei 60° um, so wird die intensiv orangegelbe Reaktionslösung augenblicklich entfärbt. Gleichzeitig scheidet sich ein farbloser, gallertiger

-
- 45) F. Glockling u. K. A. Hooton, Proc. chem. Soc. [London] 1963, 146.
 - 46) E. H. Brooks, F. Glockling u. K. A. Hooton, J. chem. Soc. [London] 1965, 4283.
 - 47) H. Schumann u. M. Schmidt, Angew. Chem. 77, 1049 (1965).
 - 48) H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, Chem. Ber. 97, 2395 (1964).
 - 49) H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, J. organometal. Chem. 2, 159 (1964)
 - 50) J. G. M. Campell, G. W. Fowles u. L. A. Nixon, J. chem. Soc. [London] 1964, 1389.
 - 51) H. Schumann, P. Schwabe u. M. Schmidt, J. organometal. Chem. 1, 366 (1964).
 - 52) A. P. 2907785 (1957), Du Pont, Erf.: G. W. Parshall; C. A. 54, 4399 (1960).
 - 53) A. B. Bruker, L. D. Balashova u. L. Z. Soborovskij, Doklady Acad. S. S. S. R. 135, 843 (1960).
 - 54) G. Fritz u. G. Poppenburg, Angew. Chem. 72, 208 (1960).
 - 55) F. S. Kipping u. A. G. Murray, J. chem. Soc. [London] 1927, 2737.
 - 56) H. Zimmer u. H. W. Sparmann, Chem. Ber. 87, 649 (1954).

Niederschlag von NaCl ab (Gl. (19)).



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ (VIII)

Nach Abfiltrieren der NaCl-Niederschläge lassen sich aus den THF-Lösungen durch Zugabe von Petroläther die silicium-germanium- und zinnhaltigen Spiroheterocyclen ausfällen. Während ersterer einen leicht rosa Farbschimmer aufweist, sind die beiden letzteren farblos. Überraschenderweise enthalten die genannten Spiroheterocyclen Phosphinoxid-Gruppen. Dies folgt aus den IR-Spektren (Tab. 2), die im Bereich der $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingungen ($1200 - 1150 \text{ cm}^{-1}$) Banden mittlerer bis starker Intensität zeigen. Inwieweit auch $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ -Gruppen in den

Spiroheterocyclen enthalten sind, kann IR-spektroskopisch nicht entschieden werden, da im Bereich der $\text{P}-\text{O}-\text{Si}$ -, $\text{P}-\text{O}-\text{Ge}$ - und $\text{P}-\text{O}-\text{Sn}$ -Valenzschwingungen⁵⁷⁾ starke Eigenabsorptionen der Phenylgruppen und des Neopentangerüsts auftreten. Die Bildung dieser Phosphinoxidgruppen konnte bisher nicht zweifelsfrei geklärt werden. Möglicherweise kommt es, wie von F. G. Mann et al.⁵⁸⁾ speziell für $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ nachgewiesen, unter dem Einfluß des $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Na})\text{C}_6\text{H}_5]_4$ zu einer Spaltung des Tetrahydrofurans mit anschließender Sauerstoffübertragung auf die tertiären Phosphingruppen. Auch kann die intermediäre Bildung von Peroxiden aus Tetrahydrofuran während des Reaktionsgeschehens nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Auf Grund der analytischen Ergebnisse und der Molekulargewichte erhält man

57) H. Schumann, P. Jutzi, A. Roth, P. Schwabe u. E. Schauer, J. organometal. Chem. 10, 71 (1967).

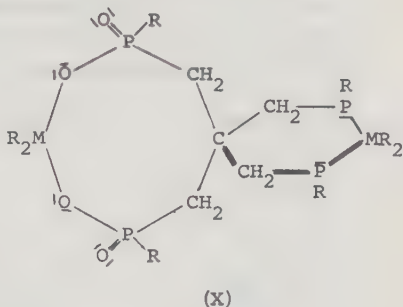
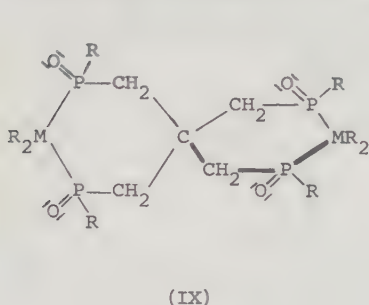
58) F. G. Mann u. M. J. Pragnell, J. chem. Soc. 1965, 4120.

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen der Si-, Ge- und Sn-haltigen Spiroheterocyclen und der zur Synthese dienenden Ausgangsmaterialien in cm^{-1}

Zuordnung	$\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Na})\text{C}_6\text{H}_5]_4$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	Si-Spiran	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$	Ge-Spiran	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$	Sn-Spiran
$\nu\text{C-H arom.}$	3080 s		3150 m		3160 st	3084 s-m	
νCH_2	2950 s	3060 m	3060 st	3085 s	3060 st	3067 s-m	3061 m-st
δCH_2	2870 s		2950 m		2960 Sch		2938 m-st
$\nu\text{P=O}$	1415 m		2870 Sch		2860 Sch		2860 s-m
$\nu_1\text{P-C}_6\text{H}_5$			1408 m		1410 st		1407 s-m
$\nu_1\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1122 m		1192 s-m, b		1184 m-st, b		1188 sst, b
			1127 st		1122 m		1128 st
$\nu\text{CC}_4/\text{CH}_2$		1123 sst	1118 st	1099 m-st	1104 s-m	1076 m	1117 Sch
$\nu\text{P-Na}$	860 st, b	1111 st	1097 m-st		1095 Sch		1098 Sch
$\nu\text{CC}_4/\text{CH}_2$	1050 m		1050 m		950 s-m, b?		1042 s
			850 s-m		850 s, b		850 m
			812 s-m				
$\nu_2\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$		720 st	718 m-st	683 s-m	überdeckt	672 s-m	überdeckt
$\nu_2\text{P-C}_6\text{H}_5$	682 m		688 m-st, Sch		von γR		von γR
$\nu\text{P-CH}_2$ und $\delta\text{H-C-P}$			570 s-m		585 m		580 m
$\nu\text{P-C}_6\text{H}_5$	557 m-st		544 Sch		555 m		565 Sch
$\nu_3\text{P-C}_6\text{H}_5$	514 m		520 m		520 m-st		520 m
$\nu_3\text{P-C}_6\text{H}_5$	476 m-st		488 m		490 m-st		488 m
$\nu\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$		481 59)	488 m	462 m-st	469 m-st	442 st	453 m-st
νMCl_2		622 m-st		407 st		384 Sch	
		576 59)		398 Sch		364 st	
		444 59)	430 s-m, b	337 m-st	330 m	288 st	280 m-st, b
$\nu_3\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$				270 s-m	283 s-m	276 Sch	

59) K. M. Mackay u. D. B. Sowerby, Spectrochim. Acta, 24 A, 611 (1968); Abkürzungen wie in Tab. 1

vorwiegend Spiroheterocyclen, die im Mittel vier Sauerstoffatome pro Molekül aufweisen. Demgemäß kommen für sie die Strukturen (IX) und (X) in Frage.



$R = C_6H_5$; $M = Si, Ge, Sn$

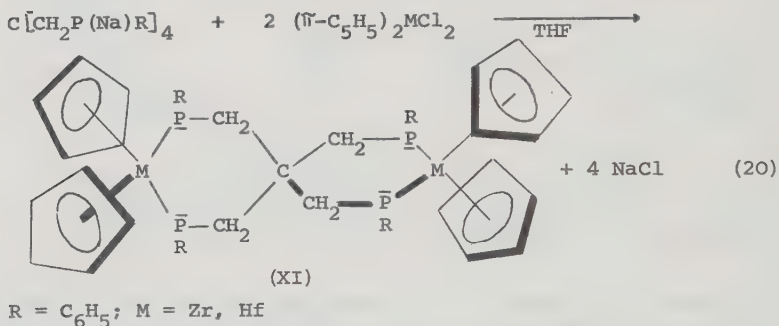
Von diesen wird Struktur (IX) bevorzugt, da sich im IR-Spektrum keine Hinweise für das Vorliegen von tertiären Phosphingruppen ergeben. Versuche, die Spiroheterocyclen (VIII) mit tertiären Phosphingruppen in anderen Lösungsmitteln als Tetrahydrofuran (z. B. Benzol) darzustellen, scheiterten an der Unlöslichkeit von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ in anderen Solvenzien. So wurde z. B. bei Umsetzungen des Tetraphosphids mit Diphenyldichlorgerman und Diphenyldichlorstannan selbst nach mehrstündigem Erhitzen weder eine Entfärbung der orangegelben Reaktionslösung noch eine Abscheidung von Natriumchlorid beobachtet.

2) Umsetzungen von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $(\eta-C_5H_5)_2MCl_2$ ($M = Zr, Hf$)

Erhitzt man $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $(\eta-C_5H_5)_2ZrCl_2$ ⁶⁰⁾ im Molverhältnis 1 : 2 in THF im Einschlußrohr auf 60°, so entsteht unter Entfärbung der Lösung ein weißer Niederschlag von NaCl. Wie die analytische Bestimmung zeigt, enthält er das gesamte, bei der Reaktion eingesetzte Natrium und Chlor. Erhitzt man $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit Bis(η -cyclopentadienyl)hafniumdichlorid, Cp_2HfCl_2 , $Cp = \eta-C_5H_5$, in THF vier Stdn. unter Rückfluß, so schlägt bereits während des Zutropfens der Lösung von

60) G. Wilkinson u. J. M. Birmingham, J. Amer. chem. Soc. 76, 4821 (1954).

Cp_2HfCl_2 in THF die orangerote Färbung nach braun um. Gleichzeitig scheidet sich ein weißer Niederschlag von NaCl ab. Die Auswaage desselben bestätigt den quantitativen Reaktionsverlauf. Auch hier wäre zu erwarten, daß gemäß Gl. (20) Spiroheterocyclen mit π -gebundenen Cyclopentadienylresten und tertiären Phosphingruppen (XI) entstehen.



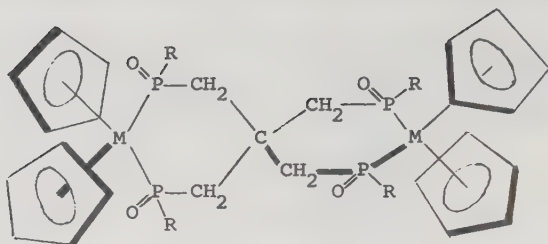
Anstelle der tertiären Phosphingruppen enthalten jedoch auch diese Spiroheterocyclen Phosphinoxid-Gruppen. In den IR-Spektren (Tab. 3) finden sich nämlich neben den Schwingungen, die für das Neopentangerüst, für die $\text{P-C}_6\text{H}_5$ -Gruppen und für die π -gebundenen Cyclopentadienylreste charakteristisch sind, Absorptionen im Bereich der P=O -Valenzschwingungen.

Auf Grund der analytischen Ergebnisse, insbesondere C- und H-Werte, sollte man erwarten, daß Spiroheterocyclen mit mehr als vier Sauerstoffatomen pro Molekül entstehen. Da jedoch im Verbrennungsrückstand des für die C,H-Analysen verwendeten Substanzgemisches die Bildung von Zirkon- bzw. Hafniumcarbiden qualitativ nachgewiesen werden konnte, erlaubt die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung nur wenig Rückschlüsse. Da weiterhin die Bestimmung von Zirkon und Hafnium ebenfalls Schwierigkeiten bereitet, können zur Charakterisierung der Substanzen praktisch nur die Phosphorwerte herangezogen werden. Diese liegen innerhalb der Fehlergrenze für Spiroheterocyclen mit 1 - 4 Sauerstoffatomen (z. B. (XI) - (XII)).

Tab. 3. Charakteristische IR-Absorptionen der Zr- und Hf-haltigen Spirane in cm^{-1}

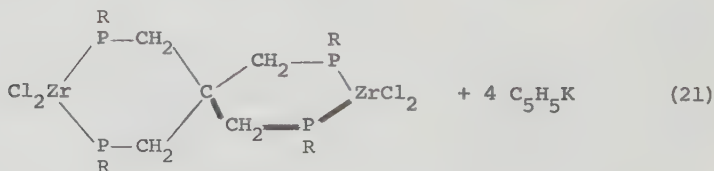
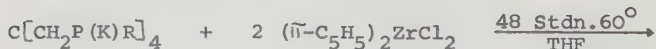
Zuordnung	$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$	Zr-Spiran	$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{HfCl}_2$	Hf-Spiran
$\nu\text{C-H (Cp)}$	3118 m	3115 s-m	3110 m	3110 Sch
$\nu\text{C-H (C}_6\text{H}_6)$		3090 s-m 3065 s-m		3075 m-st,b
νCH_2		2970 s-m 2865 s		2940 m-st,b
δCH_2		1422 s-m 1413 s-m		1408 s-m
$\nu\text{P=O ?}$		1162 s-m, Sch ?		1158 Sch
$\nu_1\text{P-C}_6\text{H}_5$		1100 s-m		1125 st,b
δCC_4		1050 s		1050 s-m
$\delta\text{C-H (Cp}_1\text{+Cp}_2)$	1025 st 1018 st	1022 m-st 1016 m-st	1024 st 1017 st	1021 st 1016 st
$\nu\text{C-C (Cp}_1\text{+Cp}_2)$	855 st 838 st	847 m 836 m	854 st 844 st	851 Sch 842 Sch
$\gamma\text{C-H (Cp}_1\text{+Cp}_2)$	817 sst,b	807 st	820 sst,b	817 Sch 805 sst,b
$\nu_2\text{P-C}_6\text{H}_5$		von γR überdeckt		680 m 672 m
Cp-Kippschw. ?	614 s-m 562 s-m	605 s-m,b 570 s-m,b	620 m 562 s-m	594 Sch 561 Sch
$\nu\text{P-CH}_2$		605 s-m,b		594 Sch
$\delta\text{H-C-P}$		570 s-m,b		561 Sch
$\gamma\text{P-C}_6\text{H}_5$		517 m		521 m-st, Sch
$\nu_3\text{P-C}_6\text{H}_5$		485 m		488 st
νMCP_2	359 m-st	343 m	362 m	355 s-m
und	335 m-st		337 Sch	
νMCl_2	308 m-st 283 m-st	290 m-st	314 st 285 st	284 s-m

Abkürzungen wie in Tab. 1, Cp = $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$, M = Zr oder Hf



R = C₆H₅; M = Zr, Hf (XII)

Bemerkenswert erscheint, daß das zu C[CH₂P(Na)C₆H₅]₄ homologe C[CH₂P(K)C₆H₅]₄ sich mit Bis(η-cyclopentadienyl)zirkondichlorid im Molverhältnis 1 : 2 unter Abspaltung von Cyclopentadienylkalium gemäß Gl. (21) zu einem Zirkonchlorid-haltigen Spiroheterocyclus (XIII) umsetzt⁶¹⁾. Wie die analytische Untersuchung des in weißen Nadeln sich abscheidenden Cyclopentadienylkaliums zeigt, enthält der Niederschlag das gesamte bei der Reaktion eingesetzte Kalium. Im Gegensatz hierzu reagiert C[CH₂P(K)C₆H₅]₄ mit Bis(η-cyclopentadienyl)hafniumdichlorid nicht unter Abspaltung von Cyclopentadienylkalium. Vielmehr entstehen unter Bildung von Kaliumchlorid Spiroheterocyclen vom Typ (XI) - (XII).



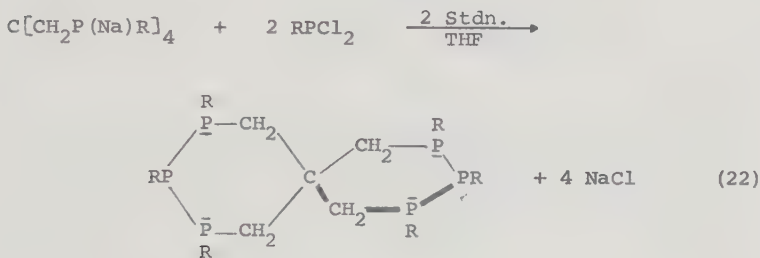
R = C₆H₅ (XIII)

61) J. Ellermann u. F. Poersch, Angew. Chem. 79, 380 (1967);
Angew. Chem. internat. Edit. 6, 355 (1967).

III) Spiroheterocyclen mit Elementen der V. Hauptgruppe

1) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $C_6H_5PCl_2$

Setzt man Tetrakis (natriumphenylphosphinomethyl)methan mit Phenylphosphordichlorid⁶²⁾ im Molverhältnis 1 : 2 in siedendem THF um, so erhält man unter Abscheidung von Natriumchlorid eine farblose Reaktionslösung. Aus dieser läßt sich durch Zugabe von Petroläther der Spiroheterocyclus (XIV) ausfällen (Gl. (22)).

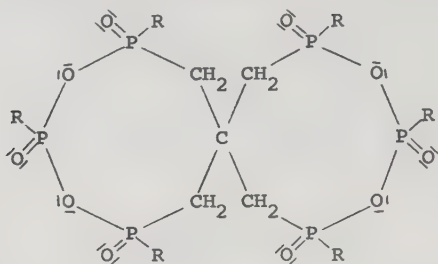


Da die Filtration des gallertigen NaCl-Niederschlages erhebliche Schwierigkeiten bereitet, dekantiert man die Reaktionslösung vorsichtig ab, extrahiert aus dem restlichen Reaktionsgemisch das Natriumchlorid mit Wasser und filtriert von unlöslichem Spiroheterocyclus ab. Das aus der eingedampften, wässrigen Phase erhaltene NaCl wird analytisch bestimmt. Die Analyse bestätigt den quantitativen Reaktionsablauf (Gl. (22)).

In diesem Zusammenhang erscheint es bemerkenswert, daß auch hier in einem anderen Ansatz die Bildung eines sauerstoffhaltigen Spiroheterocyclus vom Typ (XV) beobachtet werden konnte. Für die Bildung desselben kommen die schon oben angeführten Gründe in Frage. Die Struktur des 2,4,6,10,12,14-Hexaphenyl-2,4,6,10,12,14-hexaoxo-2,4,6,10,12,14-hexaphosphonia (V)-3,5,11,13-tetraoxa-spiro[7.7]pentadecan (XV) folgt insbesondere

62) B. Buchner u. L. B. Lochhardt jr., Org. Synth. 31, 88 (1951).

aus dem IR-Spektrum (Tab. 4), das zwei intensive Banden bei 1190 cm^{-1} und 945 cm^{-1} zeigt.



$R = \text{C}_6\text{H}_5$

(XV)

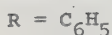
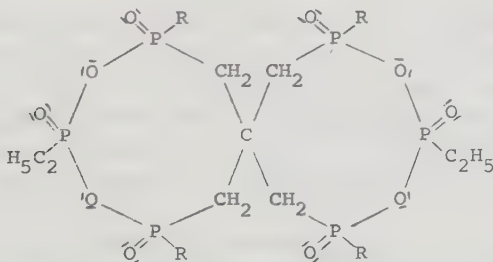
Tab. 4. Charakteristische IR-Absorptionen der Spiroheterocyclen (XV) und (XVI) in cm^{-1}

Zuordnung	(XV)	(XVI)
$\nu\text{C-H}_{\text{arom.}}$	3060 m	3060 m
νCH_2		2980 s-m
und	2937 m	2940 s-m
νCH_3	2865 Sch	2920 s
		2890 Sch
δCH_2	1408 m	1408 s-m
δCH_3		1386 st
$\nu\text{P=O}$	1190 st, b	1188 m, b
$\oplus$ $\nu_1\text{P-C}_6\text{H}_5$	1123 m-st	1120 m
$\nu\text{P-O}$	945 m, b	950 m, b
$\nu\text{CC}_4/\text{CH}_2$	855 s-m, b	842 s, b
$\oplus$ $\nu_2\text{P-C}_6\text{H}_5$	715 m, Sch	von γR überdeckt
$\nu\text{P-CH}_2/\text{H-C-P}$	551 m-st	
$\gamma\text{P-C}_6\text{H}_5$	517 m-st	
$\oplus$ $\nu_3\text{P-C}_6\text{H}_5$	494 m-st	
Abkürzungen wie in Tab. 1		

Diese werden der P-O-Doppelbindung und P-O-Einfachbindung zugeschrieben. Da die in das Spirangerüst eingebauten $\text{P}=\text{O}$ -Gruppen nicht miteinander koppeln, beobachtet man insgesamt nur zwei breite Absorptionen.

2) Die Umsetzung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Na})\text{C}_6\text{H}_5]_4$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$

Setzt man $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Na})\text{C}_6\text{H}_5]_4$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$ ^{63, 64)} in der oben beschriebenen Weise um, so tritt ebenfalls eine augenblickliche Entfärbung der Reaktionslösung unter gleichzeitiger Abscheidung eines gallertigen Niederschlages von NaCl auf. Aus der Auswaage des NaCl-Niederschlages folgt, daß insgesamt nur ein ca. 75 proz. Umsatz erreicht wird. Auf Grund der Analyse dürfte es sich hierbei vorwiegend um den sauerstoffhaltigen Spiroheterocyclus 2,6,10,14-Tetraphenyl-4,12-diäthyl-2,4,6,10,12,14-hexaoxo-2,4,6,10,12,14-hexaphosphonia (V)-3,5,11,13-tetraoxa-spiro[7.7]pentadecan (XVI) handeln. Auch hier zeigt das IR-Spektrum (Tab. 4) die charakteristischen Absorptionen der $\nu \text{P}=\text{O}$ bei 1188 cm^{-1} und der $\nu \text{P}-\text{O}$ bei 950 cm^{-1} .



(XVI)

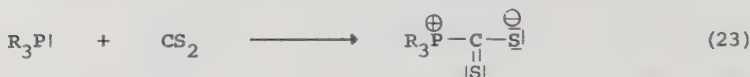
IV) Das chemische Verhalten von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Na})\text{C}_6\text{H}_5]_4$ gegenüber CO_2 und CS_2

Tertiäre Phosphine mit Ausnahme der Triarylphos-

63) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, organische Phosphorverbindungen, Teil 1, Bd. XII/1, S. 306, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1963.

64) DAS 1119860 (1959), Farbenfabriken Bayer, Erf.: R. Schliebs und H. Kaiser.

phide⁶⁵⁾ und der Phosphine mit Trifluormethylgruppen⁶⁶⁾ liefern mit CS₂ tiefgefärbte Additionsverbindungen mit Betainstruktur, die sich zur Isolierung und Reinigung der Phosphine⁶⁷⁻⁷⁵⁾ gemäß Gl. (23) eignen.

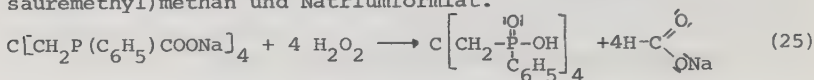


R = CH₃, C₂H₅

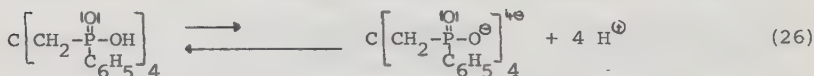
Versuche, eine Additionsverbindung des tertiären Phosphins C[CH₂P(C₆H₅)₂]₄ mit CS₂ darzustellen, hatten keinen Erfolg. Nachdem Umsetzungen von (C₆H₅)₂PNa mit CO₂⁷⁶⁾ schon seit längerer Zeit bekannt sind und über das chemische Verhalten von CS₂ gegenüber Alkaliphosphiden noch nicht berichtet wurde⁷⁷⁾, erschien es von Interesse, das Tetraphosphid

-
- 65) A. Michaelis u. H. v. Soden, Liebigs Ann. Chem. 229, 295 (1885).
- 66) R. N. Haszeldine u. B. O. West, J. chem. Soc. [London] 1956, 3631.
- 67) A. W. Hofmann, Ber. dt. chem. Ges. 6, 292 (1873).
- 68) A. Partheil u. A. Gronover, Ber. dt. chem. Ges. 33, 606 (1900).
- 69) A. Hantzsch u. H. Hibbert, Ber. dt. chem. Ges. 40, 1508 (1907).
- 70) H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. chim. Acta, 2, 612 (1919).
- 71) J. P. Wibaut, Recueil Trav. chim. Pays-Bas, 44, 239 (1925).
- 72) W. C. Davies u. W. P. Walters, J. chem. Soc. [London] 1935, 1786.
- 73) K. A. Jensen, J. prakt. Chem. 148, 101 (1937).
- 74) K. Issleib u. A. Brack, Z. anorg. allg. Chem. 277, 258 (1954).
- 75) H. C. Brown u. R. H. Harries, J. Amer. chem. Soc. 71, 2751 (1949).
- 76) W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 92, 227 (1959).
- 77) R. Kramolowsky, unveröffentlichte Ergebnisse, Univ. Hamburg

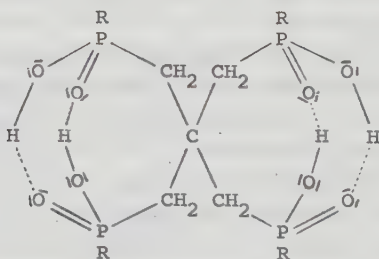
bildet sich entsprechend Gl. (25) Tetrakis(phenylphosphin-säuremethyl)methan und Natriumformiat.



Aus Leitfähigkeitsmessungen folgt, daß die Tetraphosphinsäure eine schwache Säure und in geringem Maße entsprechend Gl. (26) dissoziiert ist.



In Übereinstimmung hiermit wird für die Tetraphosphinsäure ein zu niedriges Molekulargewicht gefunden. Das IR-Spektrum (Tab.5), das eine sehr intensitätsstarke und breite OH-Valenzschwingung bei 3400 cm^{-1} und eine ebenfalls sehr breite OH-Deformationsschwingung bei 1600 cm^{-1} aufweist, deutet auf das Vorliegen von Wasserstoffbrücken hin (XVIII). In einer wasserstoffbrückenfreien Verbindung sollte nämlich die $\nu\text{-OH}$ bei 3600 cm^{-1} auftreten. Als Acceptor für die Protonen der OH-Gruppen dient der am Phosphor zweifach gebundene Sauerstoff. Dies folgt aus der langwelligen Verschiebung der P=O -Valenzschwingung von ca. 1200 cm^{-1} nach ca. 1165 cm^{-1} . Die den P-O -Einfachbindungen zuzuordnende Valenzschwingung wird als intensitätsstarke Bande bei 1045 cm^{-1} beobachtet.



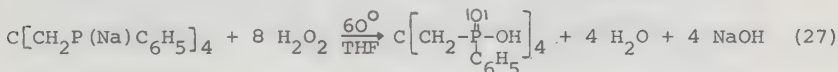
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

(XVIII)

Tab. 5. Charakteristische IR-Absorptionen von $C\left[CH_2-\overset{O}{\underset{C_6H_5}{\underset{|}{P}}}-OH\right]_4$
in cm^{-1}

Zuordnung	cm^{-1}	Zuordnung	cm^{-1}
$\nu O-H \dots$	3400 sst, b	$\nu P-O \dots$	1045 st
$\nu C-H_{arom.}$	3062 m-st	$\nu CC_4/\zeta CH_2$	verdeckt
νCH_2	2965 m		von $\nu P-O \dots$
	2935 m	$\nu CC_4/\zeta CH_2$	847 s-m
$\delta O-H \dots$	1620 m	$\nu_2 P-C_6H_5$	714 m-st
δCH_2	1408 m	$\nu P-CH_2$	670 s-m
$\nu P=O \dots$	1169 sst	$\delta H-P-C$	589 m-st
$\nu_1 \overset{\oplus}{P}-C_6H_5$	1126 st	$\nu_3 P-C_6H_5$	550 st
		$\gamma P-C_6H_5$	515 m-st
Abkürzungen wie in Tab. 1			

Das bei der Reaktion (Gl. (25)) gebildete Natriumformiat wird in Analogie zu der Arbeit von W. Kuchen et al.⁷⁶⁾ mit $KMnO_4$ nachgewiesen. Abschließend sei noch bemerkt, daß das Tetrakis-(phenylphosphinsäuremethyl)methan auch durch hydrolytische Oxydation von Tetrakis(natriumphenylphosphinomethyl)methan mit H_2O_2 (Gl. (27)) zugänglich ist.



Die Identität mit (XVIII) folgt aus der Elementaranalyse, dem Schmelzpunkt, dem Molekulargewicht, dem IR-Spektrum und Leitfähigkeitsmessungen.

3) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit CS_2

Erhitzt man in Stickstoffatmosphäre Tetrakis(natriumphenylphosphinomethyl)methan mit Schwefelkohlenstoff im Molverhältnis 1 : 4 in THF im Einschlußrohr zwei Stdn. auf 60° , so ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von gelborange nach orangefarben. Aus der orangefarbenen Lösung läßt sich auf Zugabe von Petroläther eine gelbbraune Verbindung der Zusammensetzung

$C[CH_2P(C_6H_5)CSSNa]_4 \cdot 2 N_2$ isolieren. Nachdem die beiden Ausgangsverbindungen von vornherein keinen Stickstoff enthalten, lag die Vermutung nahe, daß sich dieser aus der Schutzgasatmosphäre molekular an die entstandene Verbindung addiert hatte. Das Verhältnis $C[CH_2P(C_6H_5)CSSNa]_4 : N_2 = 1 : 2$ deutet darauf hin, daß die Addition von Stickstoff unter Ausbildung eines spiroheterocyclischen Systems erfolgt. Für eine molekulare Stickstoffaddition unter Erhaltung des $N \equiv N$ -Mehrfachbindungssystems spricht auch das IR-Spektrum. Dieses zeigt nämlich eine intensitätsstarke Absorption bei 2090 cm^{-1} . Aus dem einfachen Auftreten dieser Bande folgt wiederum, daß die beiden in die Verbindung eingebauten N_2 -Moleküle nicht miteinander koppeln, wie dies schon verschiedentlich für spirocyclische Ringsysteme beobachtet wurde²²⁻²⁴⁾.

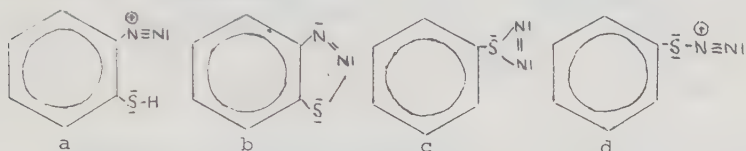
Nun sind in jüngster Zeit zwar eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden, die sich mit der Fähigkeit von bestimmten Übergangsmetallkomplexen beschäftigen, molekularen Stickstoff zu addieren⁷⁸⁻⁹⁵⁾, der Einbau in ein

-
- 78) M. E. Vol'Pin u. V. B. Shur, Nature, A209, 1236 (1966).
79) H. Brintzinger, J. Amer. chem. Soc. 88, 4305 (1966).
80) H. Brintzinger, J. Amer. chem. Soc. 88, 4307 (1966).
81) A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu u. S. Ikeda, Chem. Comm. 1967, 79.
82) A. Sacco u. M. Rossi, Chem. Comm. 1967, 316.
83) A. Misono, Y. Uchida, T. Saito u. K. M. Song, Chem. Comm. 1967, 419.
84) A. Misono, Y. Uchida u. T. Saito, Bull. chem. Soc. Japan, 40, 700 (1967).
85) A. D. Allen u. C. V. Senoff, Chem. Comm. 1965, 621.
86) A. D. Allen u. J. R. Stevens, Chem. Comm. 1967, 1147.
87) J. P. Collmann u. J. W. Kang, J. Amer. chem. Soc. 88, 3459 (1966).

Fortsetzung der Literaturangaben siehe nächste Seite

organisches Molekül war jedoch bis vor kurzem völlig unbekannt.

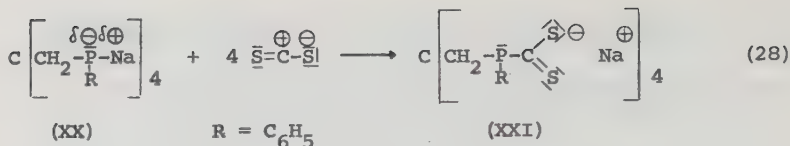
Erstmals beschreiben Owsley und Helmkamp⁹⁶⁾ die Addition von molekularem Stickstoff an das Benzolsulfoniumion, $C_6H_5S^+$. Auf welche Art und Weise dieser Einbau ((XIX) a - d) in das Kation vonstatten geht, konnte bislang noch nicht eindeutig geklärt werden.



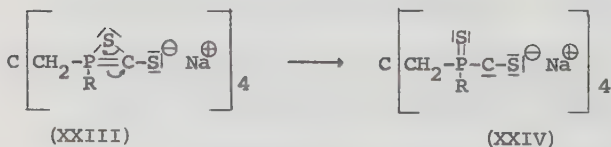
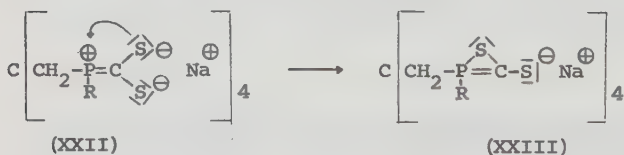
(XIX)

Für die Umsetzung von Tetrakis(natriumphenylphosphino-methyl)methan (XX) mit Schwefelkohlenstoff ist anzunehmen, daß der erste Teilschritt der Reaktion in Additionen von CS_2 an die negativierten Phosphidgruppen gemäß Gl. (28) besteht.

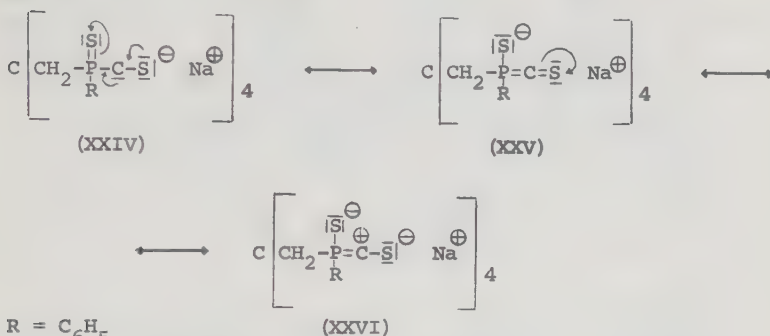
-
- 88) L. Yu. Ukhin, Yu. A. Shvetsov u. M. L. Khidekel,
Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Ser. Khim. 1967, 957.
- 89) Yu. G. Borod'ko, U. S. Bukreev, G. J. Kozub,
M. L. Khidekel u. A. E. Shilor, Zhur. strukt. Khim. 8,
542 (1967).
- 90) J. Chatt u. J. E. Fergusson, Chem. Comm. 1968, 126.
- 91) D. E. Harrison u. H. Taube, J. Amer. chem. Soc. 89,
5706 (1967).
- 92) J. H. Enemark, B. R. Davis, J. A. Mc Ginney
u. J. A. Ibers, Chem. Comm. 1968, 96.
- 93) A. D. Allen, F. Bottomley, R. O. Harris, V. P. Reinsal
u. C. V. Senoff, J. Amer. chem. Soc. 89, 5595 (1967).
- 94) J. P. Collmann, M. Kubota, J. Y. Sun u. F. Vastine,
J. Amer. chem. Soc. 89, 169 (1967).
- 95) A. Yamamoto, L. S. Pu, S. Kitazume u. S. Ikeda,
J. Amer. chem. Soc. 89, 3071 (1967).
- 96) D. C. Owsley u. G. K. Helmkamp, J. Amer. chem. Soc. 89,
4658 (1967)



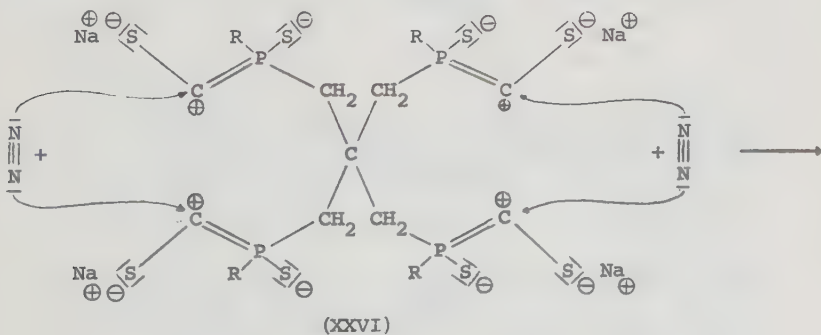
Anschließend findet eine Umlagerung eines am Kohlenstoff fixierten S-Atoms an das benachbarte P-Atom statt ((XXII) - (XXIV)). Bei dieser Umlagerungsreaktion ist die intermediäre Entstehung eines $\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{P}=\text{C}- \end{smallmatrix}$ Ringes als instabiles Zwischenprodukt zu diskutieren.

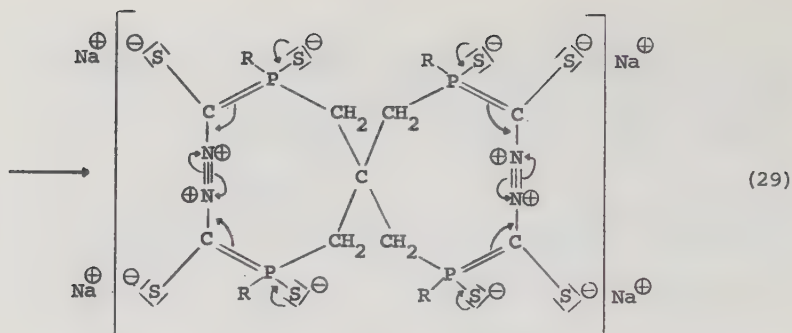


Das so entstehende Zwischenprodukt (XXIV) stellt ein vierfaches Phosphorthiocarben dar, das sich gemäß den Strukturen (XXV) und (XXVI) stabilisieren kann.

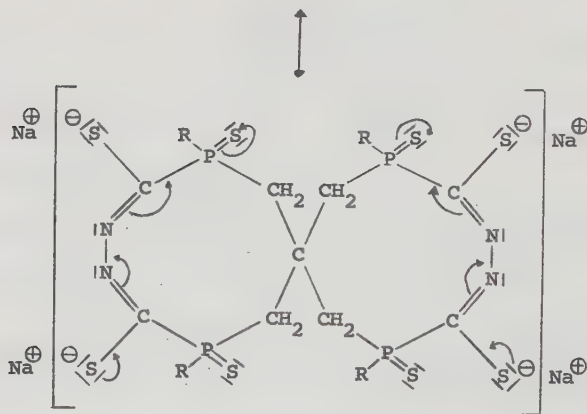


Auf Grund seines tetraedrischen Neopentangerüsts vermag (XXVI) als zweimal zweizähliger Reaktionspartner zu fungieren. Mit molekularem Stickstoff reagiert es gemäß Gl. (29) zu Tetranatrium-2,7,11,16-tetraphenyl-2,3,6,7,11,12,15,16-(tetrathio-tetrasulfido)-2,7,11,16-tetraphosphonia (V) - 4,5,13,14-tetraaza-spiro[8.8]heptadecan (XXVII), das sich entsprechend den Strukturen (XXVIII) und (XXIX) mesomeriestabilisiert.

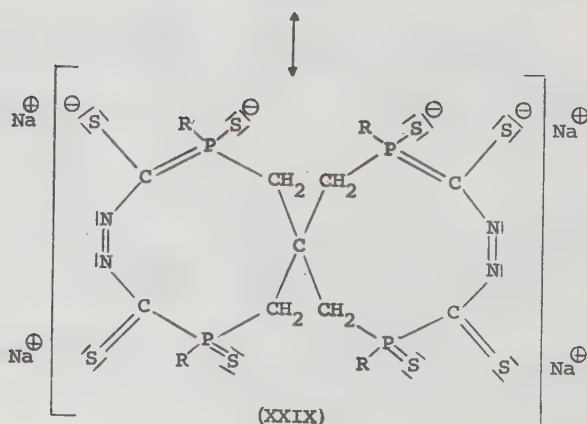




(XXVII)



(XXVIII)



(XXIX)

Von diesen drei Grenzformeln ((XXVII) - (XXIX)) kommen auf Grund des IR-Spektrums (Tab. 6) (XXVII) und (XXIX) das größere Gewicht zu. Dies folgt insbesondere aus der $\text{N}=\text{N}$ -Valenzschwingung bei 2090 cm^{-1} , für die sich nach Siebert⁴⁴⁾ der Bindungsgrad zu 2,5 errechnet.

Das Natrium ist in dem stickstoffhaltigen Spiroheterocyclus weitgehend ionogen gebunden. Leitfähigkeitsmessungen und Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen dies. Die Struktur (XXVII) folgt aus dem IR-Spektrum. Dieses zeigt neben der schon besprochenen Valenzschwingung der Azogruppe drei charakteristische Absorptionen bei 1166, 1050 und 902 cm^{-1} . Diese Schwingungen werden der $\text{P}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{N} \end{array}$ -

Gruppierung zugeordnet. Die Lage derselben ertspricht jedoch den Erwartungen⁹⁷⁻¹⁰²⁾. Infolge Kopplung zwischen diesen drei Schwingungen kann eine abgrenzende Zuordnung zur P-C, C-S- oder C-N-Schwingung nicht gegeben werden. Lediglich die Schwingungen der P-S-Gruppen treten in einem deutlich tieferen Bereich, nämlich um 620 cm^{-1} , auf. Die Bandenaufspaltung dürfte in Kopplungen zwischen den einzelnen P-S-Gruppen über das Mehrfachbindungssystem begründet sein. In diesem Zusammenhang muß aber darauf

-
- 97) A. Müller, B. Krebs u. R. Ahlrichs, Z. Naturforsch. 21b, 389 (1966).
98) E. Uhlig u. E. Uebel, Z. anorg. allg. Chem. 337, 98 (1965).
99) K. A. Jensen, Acta chem. scand. 19, 551 (1963).
100) K. A. Jensen, J. B. Carlsen, A. Holm u. P. H. Nielsen, Acta chem. scand. 17, 550 (1963).
101) K. A. Jensen u. P. H. Nielsen, Acta chem. scand. 17, 547 (1963).
102) F. Bonati, S. Cenini u. R. Ugo, J. organometal. Chem. 9, 395 (1967).

Tab. 6. Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) des vierfachen Phosphorthiocarbens und seiner mit N_2 , $\text{CN}^\ominus$ und CO gebildeten Spiroheterocyclen

Zuordnung	N_2 -freie Verbindung	N_2 -haltiger Spiroheterocyclus	CN-haltiger Spiroheterocyclus	$\text{C}=\text{O}$ -haltiger Spiroheterocyclus
$\nu_{\text{C-H}}^{\text{arom.}}$				
ν_{CH_2}	3060 s-m 2940 s-m 2900 s-m 2080 s ⁺	3065 s-m 2940 s-m 2900 s-m 2090 sst	3058 s-m 2940 s-m 2880 s-m 2076 m-st 2055 Sch	3060 s-m 2935 s-m 2885 Sch 2080 s-m ⁺⁺
$\nu_{\text{N}=\text{N}}$				
$\nu_{\text{C}}=\text{O}$				
δ_{CH_2}	1405 s-m, b	1405 s-m, b	1402 Sch 1386 s-m	1708 m-st 1385 b, Sch 1366 m 1233 s-m 1170 m, b
$\nu_{\text{C}_2}\text{C}=\text{O}$				
$\nu_{\text{P}}=\text{C}=\text{S}$	1172 st, b	1166 st, b	1175 m-st, b	
$\nu_{\text{P}}=\text{C}=\text{X}$	1117 Sch	1120 Sch		
$\nu_{\text{P}}-\text{C}_6\text{H}_5$	1102 m-st	1103 m-st	1100 m-st	1104 m-st
$\nu_{\text{P}}-\text{C}=\text{S}$	1046 st, b	1050 m	1047 st	1047 st
$\nu_{\text{P}}-\text{C}=\text{X}$	910 s-m ⁺	902 sst, b	915 s-m, b	952 s-m, b ⁺⁺
$\nu_{\text{CC}_4}/\nu_{\text{CH}_2}$	845 s-m	843 s-m	846 m	850 s-m
$\nu_{\text{P}}=\text{S}$	627 m	633 m-st	625 m-st	626 st, b
	612 m-st ⁺⁺⁺	614 m-st ⁺⁺⁺	612 m-st ⁺⁺⁺	611 m-st ⁺⁺⁺
$\nu_{\text{P}}-\text{CH}_2$	558 m, b	565 m, b	558 m	561 m
$\delta_{\text{H-C-P}}$			538 m	536 m
$\gamma_{\text{P-C}_6\text{H}_5}$	525 m-st, b	525 m, b	525 m-st, b	518 m-st, b
$\nu_{\text{P}}-\text{C}_6\text{H}_5$	483 m	484 m-st	480 m	482 m

Abkürzungen wie in Tab. 1; X = N, C

+) Spur N_2 , da Aufnahme unter Argon nicht möglich; ++) Die Verbindung konnte nicht vollkommen N_2 -frei dargestellt werden; +++) Zusammen mit {R (R = Ring)

verwiesen werden, daß bei ca. 615 cm^{-1} eine Deformations-schwingung des Ringes (δR) zu erwarten ist. Wie zahlreiche Untersuchungen^{12,23,103}) gezeigt haben, tritt diese allerdings im allgemeinen nur mit sehr schwacher Intensität auf. Aus der $\nu P=S$ errechnet sich für die P-S-Bindung ein Bindungsgrad von 1,4.

Neben diesen die Struktur der Verbindung (XXVII) beweisenden Schwingungen beobachtet man noch die Absorptionen des Neopentangerüstes und die inneren Schwingungen der $P-C_6H_5$ -Ringe. Auf eine Wiedergabe der letzteren kann verzichtet werden, da hierüber schon verschiedentlich berichtet wurde^{12,23,42,43,103}) und sie innerhalb weniger Wellenzahlen lagekonstant auftreten.

Weitere strukturelle Beweise sind auf Grund des Massenspektrums möglich. Die beobachteten Massenzahlen mit ihren Zuordnungen finden sich in Tab. 7 zusammengestellt. Zur Massenzahl 28 ist zu bemerken, daß sie nur dem Stickstoffmolekül zuzuordnen ist. Bruchstücke des Neopentangerüstes kommen aus Intensitätsgründen für diese Massenzahl nicht in Frage. Da die Verbindung nicht unzersetzt schmilzt, kann die Molekülabsorption nicht beobachtet werden.

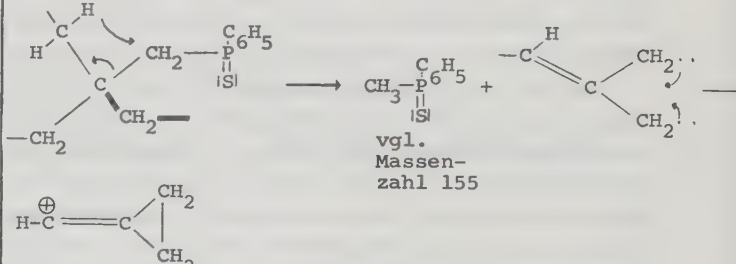
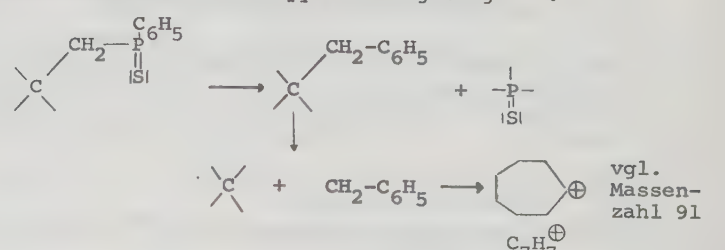
Tab. 7. Massenspektrum des N_2 -haltigen Spiroheterocyclus (siehe auch Abb. 1)

Massenzahl	Charakterisierung der Massenzahl
23	Masse des Na-Atoms
26,27	Bruchstücke des Phenylkerns ¹⁰⁴⁾ ; (C_2H_2) ; CN-Gruppe
28	Masse des N_2
32,34	Masse der S-Isotope (S_{32} , S_{34}); die Intensitäten der S-Isotope S_{32} und S_{34} verhalten sich wie 100 : 4,4 ¹⁰⁴⁾

103) J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 100, 1230 (1967).

104) Klaus Biemann, Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications, Mc Graw-Hill Book Company, INC., New York, San Franzisko, Toronto, London 1962.

Fortsetzung Tab. 7.

Massen- zahl	Charakterisierung der Massenzahl
39	Phenylbruchstück C_3H_3 ¹⁰⁵⁾
41	aliphatische C_3 -Einheit
44	C-S-Bruchstück
45	C-S-H-Bruchstück
51	Phenylbruchstück C_4H_3 ¹⁰⁵⁾
53	C_4H_5 -Einheit aus dem Neopentangerüst:  vgl. Massen- zahl 155
63	P=S-Bruchstück aus Tropyliumumlagerung ¹⁰⁶⁾ :  vgl. Massen- zahl 91
65,77	Phenylbruchstücke (C_5H_5 , C_6H_5) ¹⁰⁵⁾
91	C_7H_7 ¹⁰⁶⁾ Tropyliumkation
108	P- C_6H_5 -Bruchstück
155	$CH_3-P=S$ ³²⁾ C_6H_5

105) F. W. Mc Lafferty, Interpretation of Mass Spektra, S. 57, W. A. Benjamin INC., New York, Amsterdam 1966.

106) P. N. Rylander, S. Meyerson, H. M. Grubb, J. Amer. chem. Soc. 79, 842 (1957).

Fortsetzung Tab. 7.

Massen- zahl	Charakterisierung der Massenzahl
157	$\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{P}}=\text{S}^{34}_{34}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Bruchstück Entsprechend dem Isotopenverhältnis $\text{S}_{32} : \text{S}_{34} = 100 : 4,4$, wird bei den Massenzahlen 155 und 157 ein Verhältnis der Absorptionsintensitäten beobachtet, das dieser Forderung genügt.
183, 185	$-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$ -Bruchstücke mit sehr schwacher Intensität. Aus dieser kann geschlossen werden, daß die $\text{P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppierung durch Umlagerung entstanden ist, und nicht von vornherein in der Verbindung vorlag.

In Abb. 1 ist ein maßstabgetreuer Auszug dieses Massenspektrums graphisch wiedergegeben.

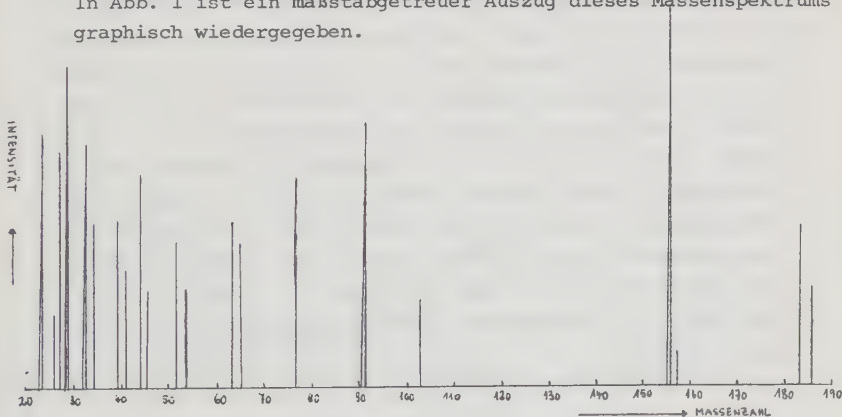
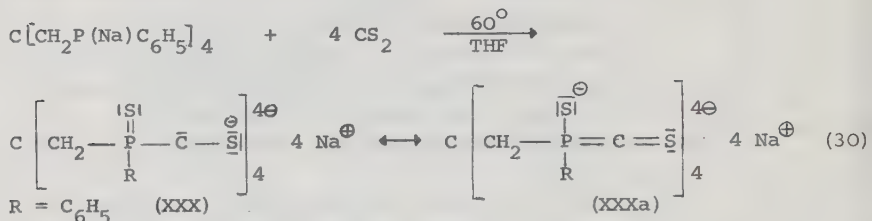


Abb. 1

4) Die Umsetzung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Na})\text{C}_6\text{H}_5]_4$ mit CS_2 in Argon-atmosphäre

Im Anschluß an die oben beschriebenen Ergebnisse war es von Interesse, Tetrakis (natriumphenylphosphinomethyl) methan

mit CS₂ unter Ausschluß von Stickstoff in Argonatmosphäre umzusetzen. Bringt man 1 Mol C[CH₂P(Na)C₆H₅]₄ mit 4 Mol CS₂ in argongesättigtem THF bei 60° zur Reaktion, so erhält man gemäß (Gl. (30)) das Tetrathiocarben (XXX), das auch in einer mesomeren Thioketenform (XXXa) vorliegen kann.



Leitfähigkeitsmessungen und das zu niedrig gefundene Molekulargewicht bestätigen den ionogenen Bau der Verbindung. Die Zusammensetzung der Verbindung folgt aus der in Argonatmosphäre durchgeführten Elementaranalyse. Sie zeigt, daß die Verbindung N₂-frei ist. Versuche, das IR-Spektrum der Verbindung aufzunehmen, scheiterten daran, daß eine Registrierung in Argonatmosphäre nicht möglich war. Wie jedoch eine zeitabhängige Aufnahme des IR-Spektrums in N₂-Atmosphäre zeigt (Abb. 2), ist sie anfänglich stickstofffrei und absorbiert diesen relativ schnell innerhalb weniger Minuten. Das gesamte IR-Spektrum von (XXX) findet sich mit seinen Zuordnungen in Tab. 6 zusammengestellt, allerdings weist es infolge seiner raschen N₂-Absorption schon die typischen Merkmale des stickstoffhaltigen Spiroheterocyclus (XXVII) auf.

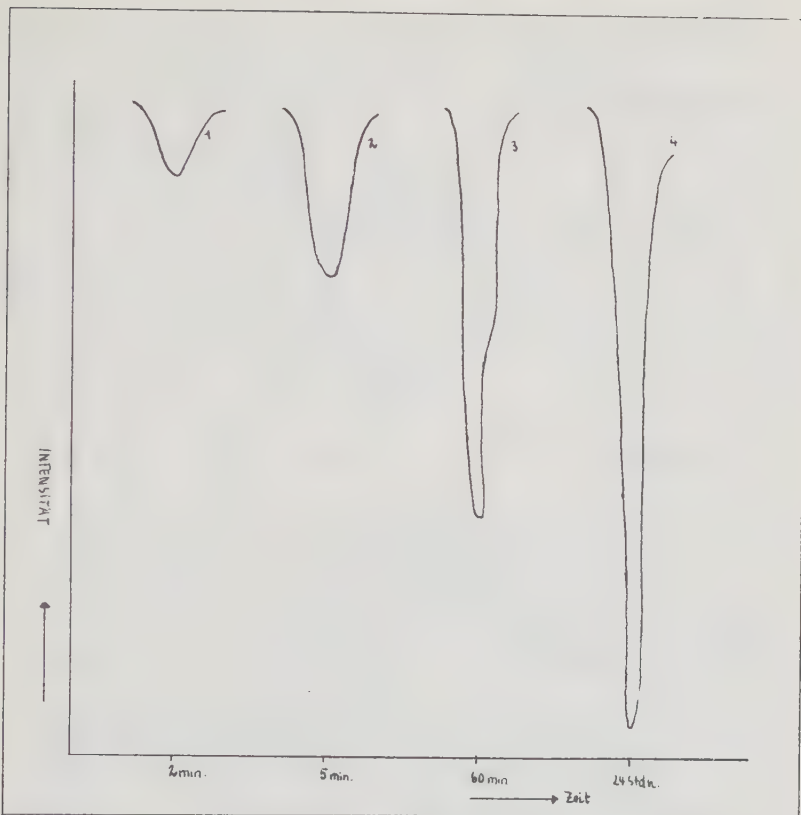


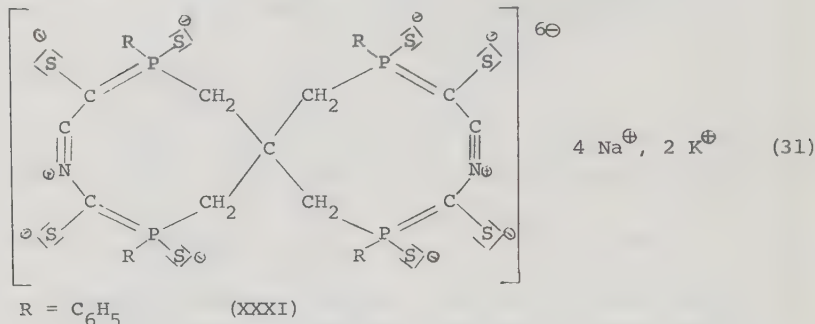
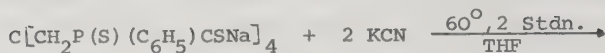
Abb. 2

IR-spektroskopische Aufnahme der N_2 -Absorption bei 2090 cm^{-1} des Tetrathiocarbens (XXX) in Abhängigkeit von der Zeit.

5) Die Umsetzung von $C[CH_2P(S)(C_6H_5)CSNa]_4$ mit KCN

Zunächst wird, wie oben beschrieben, das Tetrakis(natriumthiocarbonyl-phenylphosphinsulfid-methyl)methan, $C[CH_2P(S)(C_6H_5)CSNa]_4$ in Argonatmosphäre dargestellt. Sodann wird eine Lösung desselben in THF mit KCN im Molverhältnis 1 : 2 unter Argon zwei Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren des in geringem Überschuß vorhandenen KCN ist durch Zugabe von Petroläther der cyanidhaltige Spirohetero-

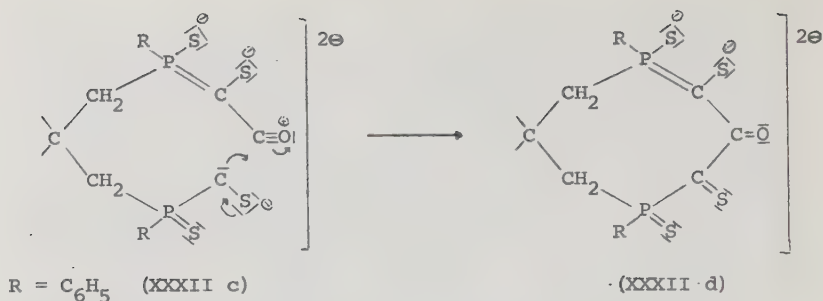
cyclus (XXXI) zugänglich (Gl. (31)).



Da das $\text{CN}^\ominus$ -Ion mit N_2 isoelektronisch ist, kann für die Bildung von Tetranatrium-dikalium-2,7,11,16-tetraphenyl-2,3,6,7,11,12,15,16-(hexasulfido-dithio)-2,7,11,16-tetraphosphonia-5,13-diaza-spiro[8.8]heptadecan (XXXI) ein gleicher Reaktionsmechanismus wie für die Bildung des Spiroheterocyclus (XXVII) angenommen werden. Die Struktur der Verbindung wird durch das IR-Spektrum (Tab. 6) bewiesen. Bemerkenswert erscheint, daß die der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppierung zuzuordnende Absorption gegenüber der Absorption der $\text{N}\equiv\text{N}$ -Gruppierung langwellig verschoben ist. Die beobachtete Aufspaltung steht mit der Struktur (XXXI) im Einklang. Abschließend sei noch erwähnt, daß Azobenzol, welches in der trans-Konfiguration vorliegt, mit $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CSNa}]_4$ nicht reagiert.

6) Die Umsetzung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CSNa}]_4$ mit CO

Im Gegensatz zu N_2 und CN^- setzt sich das isoelektronische Kohlenmonoxid mit Tetrakis(natriumthiocarbonyl-phenylphosphinsulfid-methyl)methan nur äußerst langsam um. So wird selbst nach einer 36stündigen Reaktionszeit kein vollständiger Umsatz erreicht. Die isolierte Substanz enthält daher noch immer



Die Zusammensetzung des Spiroheterocyclus (XXXII) und seine ionogene Struktur werden durch Elementaranalyse aller Elemente, Leitfähigkeitsmessungen und Molekulargewichtsbestimmung bewiesen. Seine Struktur folgt aus dem IR-Spektrum. Es zeigt die C=O-Valenzschwingung bei 1708 cm^{-1} und die CC_2 -Valenzschwingung der gebundenen Ketogruppe bei 1233 cm^{-1} . Die CO-Valenzschwingung tritt nur einfach auf, da die beiden in das spiroheterocyclische Pentadecansystem eingebauten Ketogruppen nicht miteinander koppeln. Da, wie eingangs schon erwähnt, bei der Aufnahme des IR-Spektrums es zur Bildung N_2 - und Ketogruppen haltiger Spiroheterocyclen kommt, beobachtet man auch noch, allerdings mit geringerer Intensität die Absorptionen, die für den stickstoffhaltigen Spiroheterocyclus charakteristisch sind.

EXPERIMENTELLER TEIL

I) Allgemeine Vorbemerkungen

1) Arbeitsmethodik

Die Versuche zur Darstellung des Tetrakis(natriumthio-carbonyl-phenylphosphinsulfid-methyl)methans und dessen Umsetzungen mit Kohlenmonoxid und KCN wurden in einer gereinigten Argonatmosphäre¹⁰⁷⁾, die übrigen Umsetzungen in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Sowohl Stickstoff als auch Argon wurden mit einem Katalysator¹⁰⁷⁾ bei ca. 70° vorgereinigt, mit Chrom(II)sulfatlösung feingereinigt und anschließend mit konz. H₂SO₄ und P₄O₁₀ getrocknet. Als Reaktionsgefäße dienten Schlenkrohre mit seitlich angesetzten Hähnen. Fritten, Schütteltrichter, Kolben und sonstige Arbeitsgefäße waren ebenfalls mit Hähnen versehen. Durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit gereinigtem Stickstoff wurden die Reaktionsgefäße sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei gemacht.

2) Bemerkungen zu den Messungen

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektralphotometer IR-7 der Firma Beckman Instruments im Bereich zwischen 4000 und 250 cm⁻¹ aufgenommen. Für den langwelligen Bereich (700 - 250 cm⁻¹) diente eine CsJ-Austauschoptik. Bei Routinemessungen gelangte ein Spektralphotometer Infracord Modell 137b der Firma Perkin-Elmer zur Anwendung. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Massenspektrometer Varian MAT CH 4-B. Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Lyotest der Firma Lautenschläger (München)

107) Katalysator zur Reinigung von Gasen; Hersteller:
Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen/Rhein.

bei 50 Hz durchgeführt. Zu Molekulargewichtsbestimmungen diente ein Mechrolab Osmometer, Modell 301 A, der Firma Hewlett-Packard.

3) Bemerkungen zu den Analysen

Die Verbindungen wurden entweder durch ein Natrium-peroxid-Äthylenglykol-Gemisch in einer Parrbombe oder durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. H_2SO_4 /Perhydrol aufgeschlossen. Phosphor wurde als $Mg_2P_2O_7$, Schwefel als $BaSO_4$, die Alkalimetalle Natrium und Kalium einerseits gravimetrisch als Sulfate, andererseits auch mit einem Flammenphotometer "Eppendorf" der Firma Netheler und Hinz GMBH, Hamburg quantitativ bestimmt. Silicium, Germanium¹⁰⁸⁾, Zinn¹⁰⁹⁾ und Hafnium¹⁰⁸⁾ kamen als Oxide zur Auswaage, Zirkon wurde komplexometrisch titriert¹¹⁰⁾. Die Analyse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte nach den Methoden der Mikroanalyse.

II) Darstellung der Ausgangsverbindungen

Der Komplexligand Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan wurde nach einer neueren, in der Literatur beschriebenen Methode^{12,18)}, durch Umsetzung von Pentaerythritetetrabromid¹³⁾ und Natriumdiphenylphosphid in flüssigem Ammoniak hergestellt. Die präparative Darstellung von Kaliumhexacyanochromat(O)³¹⁾ und Kaliumtetracyanonickolat(O)³²⁾ erfolgt durch Reduktion von $K_3[Cr(CN)_6]$ bzw. $K_2[Ni(CN)_4]$ mit Kalium in flüssigem Ammoniak bei -33° . Es ist unbedingt erforderlich, das verwendete $K_3[Cr(CN)_6]$ vorher in flüss. NH_3 umzukristallisieren und das Kalium durch Schmelzen in Dioxan von anhaftendem Oxid zu befreien. Die

108) H. Bauer u. K. Burschkies, Ger. dt. chem. Ges. 65 B, 960 (1932)

109) H. Biltz - W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, 7. Aufl. S. 252, S. Hirzel-Verlag Stuttgart 1955.

110) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, 3. Aufl. S. 56, E. Merck AG Darmstadt.

Ausgangsverbindungen $K_3[Cr(CN)_6]$ und $K_2[Ni(CN)_4]$ dürfen auf keinen Fall bei hohen Temperaturen getrocknet werden. Man fällt sie aus den wässrigen Lösungen mit Alkohol aus, wäscht mit Alkohol, Aceton und Äther und trocknet mehrere Stunden im Hochvakuum bei Raumtemperatur. Bis(η -cyclopentadienyl)-hafniumdichlorid und Diphenyldichlorgerman wurden bei der Firma E. G. A. Chemie Keppler und Reif in Steinheim/Albuch käuflich erworben, die Darstellung von Diphenyldichlorsilan⁵⁵⁾, Diphenyldichlorstannan⁵⁶⁾ bzw. Bis(η -cyclopentadienyl)zirkon-dichlorid⁶⁰⁾ erfolgte nach der in der Literatur beschriebenen Weise.

III) Beschreibung der Versuche

- 1) Die Reduktion von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit $K_6[Cr(CN)_6]$ bzw. $K_4[Ni(CN)_4]$

819 mg (1,85 mMol) $K_6[Cr(CN)_6]$ werden mit 750 mg (0,927 mMol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ in flüss. NH_3 in einem starkwandigen Einschlußrohr aus Jenaer Glas von ca. 150 ml Rauminhalt umgesetzt. Das NH_3 wird zunächst in einer Falle über Natrium getrocknet und anschließend durch Kühlung mit einem Methanol-Trockeneis-Gemisch in eines der Einschlußrohre, in dem sich $K_6[Cr(CN)_6]$ bzw. $K_4[Ni(CN)_4]$ und $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ befinden, einkondensiert. Nach Abschmelzen des Rohres im Hochvakuum wird es in einer stählernen Schutzhülse 48 Stdn. auf 60° erwärmt. Nach beendeter Reaktion kühlt man auf Raumtemperatur ab, bricht die Glasspitze bei gleichzeitiger Kühlung mit flüssiger Luft ab und läßt das NH_3 langsam abdampfen. Es hinterbleibt ein schmutzig gelber, uneinheitlicher Rückstand, der im Falle des $K_6[Cr(CN)_6]$ (beim $K_4[Ni(CN)_4]$ beschränkte sich die Untersuchung des Rückstandes auf die Isolierung des $C[CH_2P(K)C_6H_5]_4$) aus unverändert vorliegendem Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan, orangegelben Tetrakis(kaliumphenylphosphinomethyl)methan, sowie KCN und unlöslichen Kalium-ammonium-amido-cyanochromaten unbekannter Struktur besteht. Aus diesem wird durch dreimalige Extraktion mit

insgesamt ca. 100 ml frischem NH_3 ein Gemisch aus $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{K})\text{C}_6\text{H}_5]_4$ und KCN quantitativ extrahiert. Zur Abtrennung von KCN wird Tetrakis(kaliumphenylphosphinomethyl)methan in ca. 50 ml THF gelöst und von schwer löslichem KCN durch eine G_4 -Fritte abgetrennt. Der weiße Niederschlag wurde eindeutig als KCN identifiziert. Nach Einengen der ätherischen Lösung auf ca. 10 ml, wurde durch Fällung mit ca. 70 ml Petroläther das orangegelbe Tetrakis(kaliumphenylphosphinomethyl)methan isoliert. Da $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{K})\text{C}_6\text{H}_5]_4$ durch KCN verunreinigt war, konnte es nicht analysenrein erhalten werden. Aus dem Rückstand wurde ferner durch dreimalige Extraktion mit Benzol und anschließender Fällung mit Petroläther nicht umgesetztes $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ isoliert. In dem zurückbleibenden, in organischen Lösungsmitteln und Säuren unlöslichen, uneinheitlichen Rückstand wurden neben Chrom und Kalium, NH_3 und CN^- qualitativ nachgewiesen.

2) Tetrakis(kaliumphenylphosphinomethyl)methan

2 g (2,488 mmol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ bringt man mit 774 mg (19,79 mg-Atom) Kalium in einem 1 l-Kolben in flüss. NH_3 bei -33° unter starkem Rühren zur Reaktion. Das NH_3 , dessen Lösungsvolumen ca. 0,5 l beträgt, wird nach Zugabe von 979 mg (10 mg-Formelgewicht) NH_4Br abgedampft, der orangefarbene Rückstand in ca. 200 ml THF aufgenommen und von unlöslichem KBr durch eine G_4 -Fritte abfiltriert. Die Auswaage an KBr betrug 996 mg (8,37 mg-Formelgewicht), d. s. 42,4 % des eingesetzten Kaliums. Nach Einengen der Lösung auf ca. 20 ml wird $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{K})\text{C}_6\text{H}_5]_4$ durch Zugabe von 50 ml Petroläther ausgefällt. Die Verbindung ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich nach einiger Zeit bereits unter Stickstoff. Sie ist leicht löslich in THF und CH_2Cl_2 , löslich in Alkohol, sowie unlöslich in Benzol, Cyclohexan, Petroläther und n-Heptan. Die Ausbeute betrug infolge der guten Löslichkeit in THF nur ca. 70 - 75 %.

$C_{29}H_{28}K_4P_4$ (656,3)

Ber. C 53,03 H 4,26 P 18,88 K 23,83

Gef. C 50,29 H 4,36 P 18,20 K 23,42

Mol.-Gew. 570 (osmometrisch in THF).

Leitfähigkeit in THF (20°),

$\mu = 1,195 [l^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}]$, $\nu = 0,36 \cdot 10^3 [l \cdot Mol^{-1}]$.

3) Tetrakis(natriumphenylphosphinomethyl)methan

1,448 g (1,789 mMol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ werden mit 330 mg (14,35 mg-Atom) Natrium in einem 1 l-Kolben in flüss. NH_3 unter starkem Rühren bei -33° umgesetzt. Das NH_3 , dessen Lösungsvolumen ca. 0,5 l beträgt, wird nach Zugabe von 700 mg (7,16 mMol) NH_4Br abgedampft, das Tetrakis(natriumphenylphosphinomethyl)methan in 200 ml THF aufgenommen, durch Filtration durch eine G_4 -Fritte von unlöslichem NaBr (700 mg, 6,81 mg-Formelgewicht Auswaage, d. s. 47,8 % des eingesetzten Na) abfiltriert und nach Einengen der Lösung im Vakuum bei Raumtemperatur auf ca. 20 ml durch Zugabe von 50 ml Petroläther isoliert. Die äußerst luftempfindliche Verbindung zeigt analoge Löslichkeitsverhältnisse wie $C[CH_2P(K)C_6H_5]_4$. Die Ausbeute liegt dementsprechend bei ca. 80 %.

$C_{29}H_{28}Na_4P_4$ (591,9)

Ber. C 58,80 H 4,73 P 20,93 Na 15,54

Gef. C 58,80 H 5,28 P 20,35 Na 15,39

Mol.-Gew. 573 (osmometrisch in THF).

Leitfähigkeit in THF (20°),

$\mu = 0,37 [l^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}]$, $\nu = 0,59 \cdot 10^3 [l \cdot Mol^{-1}]$.

4) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $(C_6H_5)_2SiCl_2$

853 mg (1,441 mmol) $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ werden mit 729 mg (2,88 mmol) $(C_6H_5)_2SiCl_2$ in THF wegen der extremen Luftempfindlichkeit der Natriumverbindung im Einschlußrohr umgesetzt. Man erwärmt 3 Tage auf 60° , wobei bereits zu Beginn der Reaktion die intensiv gelbe Farbe der Reaktionslösung nach farblos umschlägt. Nach beendeter Reaktion filtriert man von ausgefallenem NaCl (312 mg, 5,35 mg-Formelgewicht Auswaage, d. s. 92,9 % des eingesetzten Na) ab, engt die Lösung auf ein Volumen von ca. 10 ml ein und isoliert durch Ausfällen mit ca. 40 ml Petroläther eine schwach rosa gefärbte Substanz. Bemerkenswerterweise ist die Verbindung in Alkohol, THF und Dioxan löslich, dagegen unlöslich in Benzol, Petroläther und n-Heptan. Schmp. $125 - 126^\circ$ unter Zers..

Auf Grund der Analyse dürfte es sich vorwiegend um 2,3,3,4,8,9,9,10-Octaphenyl-2,4,8,10-tetraoxo-2,4,8,10-tetraphosphonia(V)-3,9-disila-spiro[5.5]undecan handeln.

$C_{53}H_{48}P_4Si_2$ (865,04)

Ber. C 73,55 H 5,59 P 14,31 Si 6,49

$C_{53}H_{48}OP_4Si_2$ (881,04)

Ber. C 72,25 H 5,49 P 14,06 Si 6,37

$C_{53}H_{48}O_2P_4Si_2$ (897,04)

Ber. C 71,03 H 5,39 P 13,81 Si 6,27

$C_{53}H_{48}O_3P_4Si_2$ (913,04)

Ber. C 69,85 H 5,30 P 13,59 Si 6,16

$C_{53}H_{48}O_4P_4Si_2$ (929,04)

Ber. C 68,55 H 5,21 P 13,35 Si 6,05

Gef. C 67,80 H 5,12 P 14,20 Si 6,49

C 65,90 H 5,73

Mol.-Gew. 804 (osmometrisch in THF).

Die Substanz zersetzt sich in Lösung langsam, da die Messung nicht unter Stickstoff vorgenommen werden kann. Nach längerem Stehenlassen der Lösung verschiebt sich das Molekulargewicht nach höheren Werten.

Leitfähigkeit in THF (20°), außerhalb des Meßbereiches.

5) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $(C_6H_5)_2GeCl_2$

Zu einer Lösung von 480 mg (0,81 mmol) $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$, gelöst in ca. 10 ml THF, tropft man unter Kühlung mit flüss. Luft 473 mg (1,62 mmol) $(C_6H_5)_2GeCl_2$ (in ca. 5 ml THF gelöst) hinzu und schmilzt das Einschlußrohr im Hochvakuum ab. Bereits beim Auftauen des Rohres setzt die Reaktion unter Entfärbung der orangeroten Lösung und Abscheidung eines farblosen, gallertigen Niederschlags von NaCl ein. Man erhitzt 24 Stdn. auf 60°, läßt abkühlen und trennt das abgeschiedene NaCl durch eine G_4 -Fritte ab. Die Auswaage an NaCl beträgt 156 mg (2,68 mg-Formelgewicht), d. s. ca. 83 % des eingesetzten Na. Die Lösung wird auf ca. 5 ml eingengt und mit ca. 40 ml Petroläther eine farblose Substanz ausgefällt, die durch eine G_4 -Fritte abgetrennt, 3 mal mit je 10 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird. Die Substanz ist in DMF und Äthanol gut, in THF und Dioxan teilweise, in Acetonitril, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ und Benzol schwer, sowie in Cyclohexan, Aceton, Äther und Petroläther unlöslich. Die Ausbeute beträgt 435 mg, d. s. ca. 56 % d. Th.. Schmp. ab 130° unter Zers..

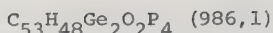
Auf Grund der Analyse dürfte es sich um 2,3,3,4,8,9,9,10-Octaphenyl-2,4,8,10-tetraoxo-2,4,8,10-tetraphosphonia (V)-3,9-digermana-spiro[5.5]undecan handeln.

$C_{53}H_{48}Ge_2P_4$ (954,1)

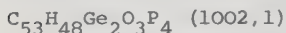
Ber. C 66,80 H 5,07 Ge 15,25 P 13,0

$C_{53}H_{48}Ge_2OP_4$ (970,1)

Ber. C 65,70 H 4,98 Ge 14,99 P 12,78



Ber. C 64,55 H 4,90 Ge 14,75 P 12,58



Ber. C 63,55 H 4,82 Ge 14,50 P 12,37



Ber. C 62,55 H 4,75 Ge 14,29 P 12,19

Gef. C 62,28 H 4,93 Ge 14,70 P 12,49

Mol.-Gew. 1034, 975 (osmometrisch in DMF).

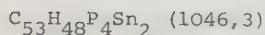
Leitfähigkeit in Äthanol (20°),

$$\mu = 32,4 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}], \quad \nu = 2,34 \cdot 10^3 [\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}].$$

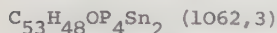
Der unerwartet hohe Wert für μ ist auf eine Zersetzung des Komplexes in Äthanol zurückzuführen.

6) Die Umsetzung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Na})\text{C}_6\text{H}_5]_4$ mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$

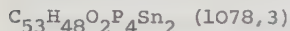
Zu einer Lösung von 410 mg (0,69 mMol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Na})\text{C}_6\text{H}_5]_4$ in ca. 20 ml THF in einem Reaktionskölbchen, tropft man unter starkem Rühren eine Lösung von 475 mg (1,38 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ in ca. 15 ml THF gelöst hinzu. Nach beendeter Reaktion (die orangegelbe Lösung wird während des Zutropfens zusehends heller) wird noch 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man filtriert von ausgefallenem NaCl durch eine G_4 -Fritte ab (141 mg, 2,41 mg-Formelgewicht Auswaage, d. s. 87,5 % des eingesetzten Na), engt die Lösung auf ca. 5 ml ein und füllt mit ca. 40 ml Petroläther eine farblose Verbindung, die 3 mal mit je 10 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird. Die Substanz ist in Dimethylformamid (DMF), THF und Dioxan gut, in Äthanol, Äther, CHCl_3 und Benzol schwer, sowie in Petroläther und n-Heptan unlöslich. Die Ausbeute beträgt 432 mg, d. s. ca. 58 % d. Th.. Schmp. 254° unter Zers. und Braunfärbung. Auf Grund der Analyse dürfte es sich um 2,3,3,4,8,9,9,10-Octaphenyl-2,4,8,10-tetraoxo-2,4,8,10-tetraphosphonia (V)-3,9-distanna-spiro[5.5]undecan handeln.



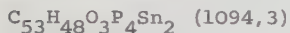
Ber. C 60,98 H 4,62 P 11,86 Sn 22,63



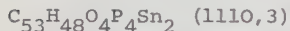
Ber. C 59,99 H 4,54 P 11,65 Sn 22,35



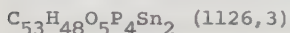
Ber. C 59,20 H 4,48 P 11,59 Sn 22,03



Ber. C 58,20 H 4,41 P 11,31 Sn 21,70



Ber. C 57,45 H 4,35 P 11,16 Sn 21,39



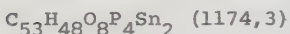
Ber. C 56,60 H 4,29 P 11,01 Sn 21,10



Ber. C 55,75 H 4,23 P 10,82 Sn 20,79



Ber. C 55,10 H 4,18 P 10,70 Sn 20,55



Ber. C 54,25 H 4,12 P 10,53 Sn 20,19

Gef. C 57,29 H 4,84 P 11,45 Sn 20,99

 C 55,84 H 5,06

Mol.-Gew. 780 (osmometrisch in DMF)

 1030, 920, 760 (osmometrisch in THF).

Sowohl in THF als auch in DMF tritt beim Stehenlassen der Lösung eine Trübung, wahrscheinlich infolge Zersetzung bei Luftzutritt, auf.

Leitfähigkeit in DMF (20°), außerhalb des Meßbereiches.

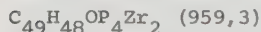
7) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $(\pi-C_5H_5)_2ZrCl_2$

679 mg (1,149 mmol) $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ werden mit 671 mg (2,298 mmol) $(\pi-C_5H_5)_2ZrCl_2$ im Einschlußrohr in THF 48 Stdn. auf 60° erhitzt, wobei sich die intensiv orangegelbe Reaktionslösung fast vollständig entfärbt. Das als weißer Niederschlag ausfallende NaCl wird durch eine G_4 -Fritte abfiltriert (236,4 mg, 4,05 mg-Formelgewicht Auswaage, d. s. ca. 88 % des eingesetzten Na). Die ätherische Lösung wird auf ca. 20 ml eingeeengt und anschließend mit ca. 60 ml Petroläther versetzt. Es fällt eine gelblichweiße Substanz aus, die durch eine G_3 -Fritte filtriert und im Hochvakuum bei Raumtemperatur 2 Stdn. getrocknet wird. Die Substanz ist in THF und Äthanol leicht, dagegen unlöslich in Benzol, Petroläther und n-Heptan. Die Ausbeute betrug ca. 70 - 75 % d. Th.. Schmp. ab 270° unter Zers. und Braunfärbung.

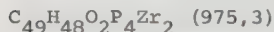
Auf Grund der Analyse dürfte es sich vorwiegend um 2,4,8,10-Tetraphenyl-2,4,8,10-tetraoxo-3,3,9,9-tetra(π -cyclopentadienyl)-3,9-dizirkona-spiro[5.5]undecan handeln (Begründung siehe allgemeiner Teil).



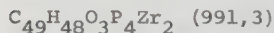
Ber. C 62,40 H 5,13 P 13,12 Zr 19,38



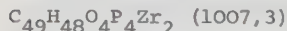
Ber. C 61,35 H 5,04 P 12,91 Zr 19,05



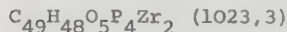
Ber. C 60,35 H 5,96 P 12,70 Zr 18,72



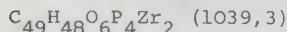
Ber. C 59,30 H 4,88 P 12,49 Zr 18,40



Ber. C 58,49 H 4,80 P 12,31 Zr 18,15



Ber. C 57,48 H 4,73 P 12,10 Zr 17,81



Ber. C 56,60 H 4,66 P 11,92 Zr 17,55

$C_{49}H_{48}O_7P_4Zr_2$ (1055,3)

Ber. C 55,75 H 4,58 P 11,75 Zr 17,30

$C_{49}H_{48}O_8P_4Zr_2$ (1071,3)

Ber. C 54,85 H 4,51 P 11,55 Zr 17,01

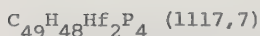
Gef. C 56,60 H 4,24 P 12,47 Zr 20,04

Mol.-Gew. 899 (osmometrisch in THF).

Leitfähigkeit in THF (20°), außerhalb des Meßbereiches.

8) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $(\eta-C_5H_5)_2HfCl_2$

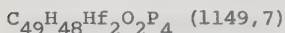
Zu einer Lösung von 515 mg (0,87 mmol) $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ in ca. 20 ml THF gelöst, tropft man unter starkem Rühren eine Lösung von 660 mg (1,74 mmol) $(\eta-C_5H_5)_2HfCl_2$ in ca. 15 ml THF gelöst hinzu. Nach beendeter Reaktion (es tritt ein Farbwechsel von orangegelb nach braun auf), wird noch 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man filtriert von ausgefallenem NaCl durch eine G_4 -Fritte ab (185 mg, 3,18 mg-Formelgewicht Auswaage, d. s. 91,5 % des eingesetzten Na), engt die Lösung auf ca. 8 ml ein und fällt mit ca. 40 ml Petroläther eine hellbraune Substanz, die 3 mal mit je 10 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird. Die Substanz ist in DMF, THF, $CHCl_3$ leicht, in Dioxan, Aceton, Alkohol schwer und in Acetonitril, CCl_4 , Äther, Petroläther und n-Heptan unlöslich. Die Ausbeute betrug 625 mg, d. s. ca. 65 % d. Th.. Schmp. ab 370° unter Zers. und Braunfärbung. Auf Grund der Analyse dürfte es sich vorwiegend um 2,4,8,10-Tetraphenyl-2,4,8,10-tetraoxo-3,3,9,9-tetra-(η -cyclopentadienyl)-3,9-dizirkona-spiro[5.5]undecan handeln. Die zu niedrigen C-Werte resultieren aus der bei der Verbrennungsanalyse eintretenden Carbidbildung.



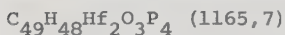
Ber. C 52,75 H 4,33 Hf 32,0 P 11,10



Ber. C 51,90 H 4,27 Hf 31,50 P 10,91



Ber. C 51,25 H 4,21 Hf 31,10 P 10,78



Ber. C 50,50 H 4,15 Hf 30,64 P 10,62



Ber. C 49,75 H 4,08 Hf 30,20 P 10,48



Ber. C 49,20 H 4,04 Hf 29,85 P 10,36



Ber. C 48,48 H 3,98 Hf 29,40 P 10,20



Ber. C 47,90 H 3,94 Hf 29,05 P 10,08



Ber. C 47,25 H 3,88 Hf 28,75 P 9,94

Gef. C 45,22 H 4,39 Hf 30,90 P 10,89

C 41,67 H 5,35

Mol.-Gew. 1110, 1030 (osmometrisch in THF).

Leitfähigkeit in THF (20°), außerhalb des Meßbereiches.

9) Die Umsetzung von $C[CH_2P(K)C_6H_5]_4$ mit $(\eta-C_5H_5)_2ZrCl_2$

322,1 mg (0,492 mmol) $C[CH_2P(K)C_6H_5]_4$ werden mit 282,1 mg (0,968 mmol) $(\eta-C_5H_5)_2ZrCl_2$ im Einschlußrohr in THF 48 Stdn. auf 60° erhitzt, wobei sich die intensiv orangegelbe Reaktionslösung fast vollständig entfärbt. Beim Abkühlen des Reaktionsrohres auf Raumtemperatur scheidet sich ein farbloser, kristalliner, nadelförmiger Niederschlag von KC_5H_5 ab. Die Substanz wurde durch Bestimmung des Kaliumgehalts

(Ber. K 37,58, Gef. K 36,72) sowie IR-spektroskopisch eindeutig als KC_5H_5 identifiziert. Die Auswaage an KC_5H_5 , welches an der Luft sofort braun wird, betrug 198,2 mg (1,91 mg-Formelgewicht), d. s. ca. 97 % des eingesetzten K. Aus der ätherischen Lösung wurde nach Einengen des Lösungsvolumens auf ca. 20 ml eine hellbraune Substanz in äußerst geringer Menge (ca. 10 % d. Th.) gefällt. Aus diesem Grunde beschränkte sich die Charakterisierung der Substanz neben den C- und H-Werten der Mikroelementaranalyse auf den qualitativen Nachweis von Zirkon, Phosphor und Chlor.

$C_{29}H_{28}Cl_4Zr_3 \cdot C_4H_8O$ (884,2)

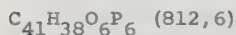
Ber. C 45,10 H 4,23

Gef. C 45,29 H 4,23

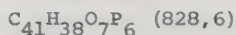
10) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $C_6H_5PCl_2$

Zu einer Lösung von 403 mg (0,682 mmol) $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ in ca. 20 ml THF gelöst tropft man unter starkem Rühren eine Lösung von 244 mg (1,362 mmol) $C_6H_5PCl_2$ in ca. 10 ml THF hinzu. Die orangegelbe Reaktionslösung wird während des Zutropfens zusehends heller, bis sie sich völlig entfärbt hat. Man erhitzt noch 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden, läßt das ausgeschiedene NaCl absitzen und dekantiert vorsichtig ab. Nach Einengen der Lösung auf ca. 10 ml, fällt man mit ca. 40 ml Petroläther eine farblose Substanz, die durch eine G_3 -Fritte filtriert, 3 mal mit je 10 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Die Substanz ist leicht löslich in Äthanol, THF, Dioxan, Aceton, DMF, CS_2 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , etwas löslich in Acetonitril und Benzol, sowie unlöslich in CCl_4 , Petroläther und n-Heptan. Der NaCl-Niederschlag, der noch mit der spiroheterocyclischen Substanz verunreinigt ist, wird in destilliertem Wasser gelöst und filtriert. Nach Abdampfen des H_2O ergab die Auswaage an NaCl 138,3 mg (2,37 mg-Formelgewicht), d. s. ca. 77 % des eingesetzten Na. Schmp. 165 - 166°. Auf Grund der Analyse und des IR-Spektrums dürfte es sich

vorwiegend um 2,4,6,10,12,14-Hexaphenyl-2,4,6,10,12,14-hexa-oxo-2,4,6,10,12,14-hexaphosphonia (V)-3,5,11,13-tetra-oxa-spiro [7.7]pentadecan handeln.



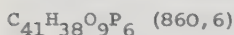
Ber. C 60,60 H 4,72 P 22,92



Ber. C 59,45 H 4,62 P 22,41



Ber. C 58,31 H 4,54 P 22,0



Ber. C 57,20 H 4,45 P 21,59



Ber. C 56,15 H 4,37 P 21,19

Gef. C 56,40 H 5,78 P 22,45

C 57,30 H 6,10

C 59,38 H 6,61

Mol.-Gew. 742, 690, 685 (osmometrisch in THF).

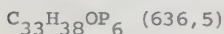
Leitfähigkeit in THF (20°), außerhalb des Meßbereiches.

11) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ mit $C_2H_5PCl_2$

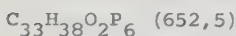
Zu einer Lösung von 1,382 g (2,34 mmol) $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ in ca. 20 ml THF tropft man unter starkem Rühren eine Lösung von 612 mg (4,68 mmol) $C_2H_5PCl_2$ in 10 ml THF hinzu. Nach Beendigung der Reaktion ist die Lösung vollständig entfärbt. Man erhitzt noch ca. 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden, läßt das ausgeschiedene NaCl absitzen, dekantiert vorsichtig ab und füllt nach Einengen der Lösung auf ca. 10 ml mit 40 ml Petroläther eine farblose Substanz, die durch eine G_3 -Fritte filtriert, 3 mal mit je 10 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Die Auswaage an NaCl beträgt 463 mg (7,95 mg-Formelgewicht), d. s. ca. 85 % des einge-

setzten Na. Außerdem wurden in der Substanz qualitativ Natrium und Chlor nachgewiesen, was ebenfalls für eine nicht quantitative Umsetzung spricht. Die Substanz ist leicht löslich in Äthanol, THF, Dioxan, Aceton, DMF, CS_2 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , etwas löslich in Acetonitril und Benzol, sowie unlöslich in CCl_4 , Petroläther und n-Heptan. Schmp. $105 - 108^\circ$.

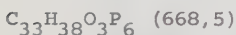
Auf Grund der Analyse dürfte es sich hierbei vorwiegend um den sauerstoffhaltigen Spiroheterocyclus 2,6,10,14-Tetraphenyl-4,12-diäthyl-2,4,6,10,12,14-hexaoxo-2,4,6,10,12,14-hexaphosphonia (V)-3,5,11,13-tetraoxa-spiro [7.7] - pentadecan handeln.



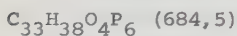
Ber. C 62,30 H 6,01 P 29,20



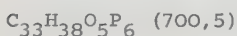
Ber. C 60,85 H 5,80 P 28,50



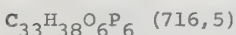
Ber. C 59,40 H 5,70 P 27,91



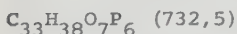
Ber. C 58,01 H 5,58 P 27,19



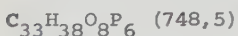
Ber. C 56,58 H 5,47 P 26,50



Ber. C 55,45 H 5,34 P 25,95



Ber. C 54,15 H 5,23 P 25,38



Ber. C 53,02 H 5,12 P 24,92



Ber. C 52,0 H 5,02 P 24,38

$C_{33}H_{38}O_{10}P_6$ (780,5)

Ber. C 50,95 H 4,91 P 23,90

Gef. C 52,57 H 5,67 P 26,3

C 52,53 H 5,71

Mol.-Gew. 520, 470 (osmometrisch in THF).

Leitfähigkeit in THF (20°), außerhalb des Meßbereiches.

12) Tetrakis(natrium-carboxyl-phenylphosphinomethyl)methan

Zu einer Lösung von 340 mg (0,575 mMol) $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ in ca. 20 ml THF gelöst, gibt man unter starkem Rühren ca. 140 mg (3,18 mMol) festes CO_2 , wobei sich die orange-gelbe Lösung völlig entfärbt. Man rührt noch 2 Stdn. unter Rückfluß und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur ab. Die schwach gelblich gefärbte, kristalline Verbindung wird in ca. 10 ml THF aufgenommen und filtriert. Mit ca. 40 ml Petroläther fällt man aus der farblosen klaren Lösung das Tetrakis(natrium-carboxyl-phenylphosphinomethyl)methan, das 3 mal mit Petroläther gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird. Die Verbindung ist in Äthanol, Aceton, Dioxan, THF, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ und CS_2 leicht löslich und unlöslich in Petroläther, Benzol, Äther, CCl_4 und n-Heptan. Schmp. 128 - 130° unter Zers. und Braunfärbung.

$C_{33}H_{28}Na_4O_8P_4$ (768,4)

Ber. C 51,65 H 3,68 Na 11,98 P 16,13

Gef. C 51,98 H 3,02 Na 11,63 P 15,80

Mol.-Gew. 719 (osmometrisch in THF).

Leitfähigkeit in THF (20°),

$\mu = 1,94 [L^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}]$, $v = 7,9 \cdot 10^3 [L \cdot Mol^{-1}]$.

13) Tetrakis(phenylphosphinsäuremethyl)methan durch oxydative Hydrolyse von Tetrakis(natrium-carboxyl-phenylphosphinomethyl)methan

Eine Suspension von 364 mg (0,475 mMol) $C[CH_2P(C_6H_5)CO_2Na]_4$

in ca. 35 ml H_2O wird mit 2 ml 3-proz. H_2O_2 und 3 ml 2n NH_4OH 2 Std. unter Rühren auf ca. $65 - 70^\circ$ erwärmt. Nach ca. 1 Std. erhält man eine klare Lösung, die angesäuert wird. Es fällt ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der abfiltriert, 3 mal mit je 10 ml H_2O und 4 mal mit je 5 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird. Die Verbindung ist leicht löslich in DMF, etwas löslich in Äthanol und Aceton, sowie unlöslich in Wasser, Benzol, Dioxan, Äther, CS_2 und THF. Schmp. ab 268° unter Zers..

$C_{29}H_{32}O_8P_4$ (632,5)

Ber. C 55,0 H 5,1 P 19,60

Gef. C 55,15 H 4,47 P 21,25

Mol.-Gew. 543, 502 (osmometrisch in DMF).

Leitfähigkeit in DMF (20°),

$\mu = 24,8 [\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}]$, $v = 0,82 \cdot 10^3 [l \cdot Mol^{-1}]$.

14) Tetrakis(phenylphosphinsäuremethyl)methan durch oxydative Hydrolyse von Tetrakis(natriumphenylphosphinomethyl)methan

Eine Lösung von 4 ml 3-proz. H_2O_2 in ca. 20 ml H_2O wird langsam unter starkem Rühren zu einer Lösung von 396 mg (0,67 mmol) $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ in THF getropft, solange bis die orangegelbe Farbe der Lösung vollständig entfärbt ist. Man erhitzt noch 2 Std. unter Rückfluß auf 60° und säuert die nahezu klare Lösung an. Es fällt eine schwach gelblich gefärbte Substanz aus, die 3 mal mit je 5 ml H_2O und anschließend 3 mal mit je 10 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird. Die schwach gelblich gefärbte Verbindung wurde in ca. 20 ml THF aufgenommen und 1 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (in der Wärme steigt die Löslichkeit in THF beträchtlich), heiß filtriert, mit ca. 40 ml Petroläther gefällt und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Substanz ist rein

weiß. Ihre Löslichkeit ist völlig identisch mit der oben beschriebenen Verbindung. Schmp. 270° unter Zers..

$C_{29}H_{32}O_8P_4$ (632,5)

Ber. C 55,15 H 5,07 P 19,59

Gef. C 56,1 H 6,21 P 21,05

Mol.-Gew. 580 (osmometrisch in DMF).

Leitfähigkeit in DMF (20°),

$\mu = 22,4 [\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}], \quad \nu = 6,9 \cdot 10^3 [l \cdot Mol^{-1}].$

15) Tetranatrium-2,7,11,16-tetraphenyl-2,3,6,7,11,12,15,16-(tetrathio-tetrasulfido)-2,7,11,16-tetraphosphonia (V)-4,5,13,14-tetraaza-spiro[8.8]heptadecan

a) 468 mg (0,79 mMol) $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ in ca. 20 ml THF werden mit 250 mg (3,28 mMol) CS_2 in einem dickwandigen Einschlußrohr aus Jenaer Glas 4 Stdn. bei 60° zur Reaktion gebracht. Beim Auftauen des mit flüssiger Luft gekühltem Reaktionsrohres ändert sich die Farbe von tief orangegelb nach dunkelrot. Durch Zusatz von ca. 40 ml Petroläther fällt man aus der THF-Lösung das hellgelbe Tetranatrium-2,7,11,16-tetraphenyl-2,3,6,7,11,12,15,16-(tetrathio-tetrasulfido)-2,7,11,16-tetraphosphonia (V)-4,5,13,14-tetraaza-spiro[8.8]heptadecan, das zur Entfernung von überschüssigem CS_2 4 mal mit je 10 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird.

b) Zum gleichen Ergebnis gelangt man bei der Umsetzung von 726 mg (1,23 mMol) $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$, gelöst in 20 ml THF, mit 380 mg (5 mMol Überschuß) CS_2 in einer Stickstoffatmosphäre. Die Lösung wird 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt in der unter a) beschriebenen Weise.

Die Verbindung ist in DMF und einem 3 : 1 Gemisch aus Äthanol und H_2O leicht löslich, in Aceton, Acetonitril, Dioxan, THF, Äthanol und Benzol löslich unter Trübung (in THF jedoch

nahezu quantitativ fast ohne Trübung), in CCl_4 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CS_2 mäßig- bis schwerlöslich, sowie unlöslich in Petroläther und n-Heptan. Die Ausbeute betrug zwischen 80 und 85 % d. Th.. Schmp. ab 208° unter Zers. und Braunfärbung.

$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Na}_4\text{P}_4\text{S}_8$ (953,0)

Ber. C 41,60 H 2,94 N 5,89 Na 9,65 P 13,0 S 26,7

Gef. C 41,62 H 3,52 N 4,45 Na 9,08 P 13,02 S 26,9

Ber. Na : P : S : N = 1 : 1 : 2 : 1

Gef. Na : P : S : N = 1 : 1,1 : 2,15 : 0,8

Mol.-Gew. 601 (osmometrisch in DMF).

Leitfähigkeit in DMF (20°),

$\mu = 154,2 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$, $\nu = 0,77 \cdot 10^3 [\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}]$.

16) Die Umsetzung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Na})\text{C}_6\text{H}_5]_4$ mit CS_2 in Argonatmosphäre

In einem Einschlußrohr werden 773 mg (1,31 mmol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Na})\text{C}_6\text{H}_5]_4$ und 398 mg (5,23 mmol) CS_2 in 25 ml, mit Argon gesättigtem THF, 4 Stdn. auf 60° erwärmt. Beim Auftauen des mit flüss. Luft gekühlten Rohres tritt eine Farbänderung von orangegelb nach dunkelrot ein. Aus der THF-Lösung fällt man nach Einengen der Lösung auf ca. 10 ml mit ca. 40 ml argongesättigtem Petroläther eine hellgelbe Verbindung, die dreimal mit je 10 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird. Die Substanz wird unter Argon aufbewahrt. Die Ausbeute betrug 995 mg, d. s. ca. 85 % d. Th.. Die Verbindung ist leicht löslich in DMF, löslich unter Trübung in einem 3 : 1 Gemisch aus Äthanol und H_2O , Aceton, Acetonitril, Dioxan, Alkohol und Benzol, mäßig löslich in THF, CCl_4 , CHCl_3 und CH_2Cl_2 , sowie unlöslich in Petroläther und n-Heptan. Schmp. ab 180° unter Zers. und Braunfärbung. Sämtliche Analysen (mit Ausnahme

von C,H) wurden in Argonatmosphäre durchgeführt.

$C_{33}H_{28}Na_4P_4S_8$ (897,0)

Ber. C 44,25 H 3,13 Na 10,25 P 13,80 S 28,60

Gef. C 44,09 H 3,86 Na 9,62 P 13,80 S 28,65

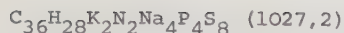
Mol.-Gew. 654 (osmometrisch in DMF).

Leitfähigkeit in DMF (20°),

$\mu = 182 [\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}]$, $\nu = 7,2 \cdot 10^3 [\text{l Mol}^{-1}]$.

17) Tetranatrium-dikalium-2,7,11,16-tetraphenyl-
2,3,6,7,11,12,15,16-(hexasulfido-dithio)-
2,7,11,16-tetraphosphonia(V)-5,13-diaza-spiro[8.8]-
heptadecan

Zu einer Lösung von 726 mg (1,23 mmol) $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$ in ca. 40 ml argongesättigtem THF läßt man unter Rühren 374 mg (4,92 mmol) CS_2 in 10 ml THF zutropfen. Man erhitzt ca. 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden und versetzt anschließend mit 170 mg (2,61 mmol Überschuß) KCN und erhitzt noch 3 Stdn. unter Rückfluß. Während der Reaktion ändert sich die Farbe der Lösung von gelborange nach dunkelrot-orange. Es ist äußerst wichtig, sowohl die Umsetzung als auch die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes unter absolutem Ausschluß von Stickstoff, d. h. in einer argongesättigten Atmosphäre vorzunehmen. Die tieforangerote Reaktionslösung wird von überschüssigem KCN vorsichtig abdekantiert, auf ca. 10 ml eingengt und mit Petroläther eine dunkelorange Substanz gefällt, die 3 mal mit Petroläther gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird. Die Verbindung ist leicht löslich in DMF und THF, löslich unter Trübung in Aceton, Dioxan, Alkohol und Benzol, sowie unlöslich in H_2O , Petroläther und n-Heptan. Die Ausbeute, bezogen auf $C[CH_2P(Na)C_6H_5]_4$, betrug 818 mg, d. s. ca. 65 % d. Th.. Schmp. ab 260° unter Zers..



Ber. C 41,0 H 2,74 K 7,63 N 2,73 Na 8,96 P 12,08 S 25,0

Gef. C 41,4 H 3,32 K 7,2 N 3,3 Na 9,4 P 12,5 S 24,6

Mol.-Gew. 365 (osmometrisch in DMF).

Leitfähigkeit in DMF (20°),

$$\mu = 262 [\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}], \quad \nu = 1,2 \cdot 10^3 [1 \text{ Mol}^{-1}].$$

18) Tetranatrium-2,6,10,14-tetraphenyl-2,3,5,6,10,11,13,14-
(tetrasulfido-tetrathio)-4,12-dioxo-2,6,10,14-tetra-
phosphonia (V)-spiro [7.7]pentadecan

Durch eine Lösung von 492 mg (0,55 mmol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CSNa}]_4$ in ca. 30 ml argongesättigtem THF, leitet man unter starkem Rühren bei Raumtemperatur 36 Stdn. lang einen mäßigen, gereinigten CO-Strom hindurch. Während die Lösung beim Erwärmen auf 60° gelborange bleibt, tritt bei der Reaktion bei Raumtemperatur nach ca. 12 Stdn. eine Farbänderung nach dunkelrotorange ein. Aus der THF-Lösung fällt man nach Einengen der Lösung auf ca. 10 ml mit ca. 40 ml Petroläther eine dunkelorangefarbene Substanz, die 3 mal mit je 10 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird. Die Verbindung wird unter Argon aufbewahrt. Die Ausbeute betrug 470 mg, d. s. ca. 90 % d. Th.. Die Verbindung ist leicht löslich in DMF und THF, löslich unter Trübung in Aceton, Dioxan und Benzol, sowie unlöslich in H₂O, Petroläther und n-Heptan. Schmp. ab 152° unter Freisetzung von Gas (CO).



Ber. C 44,1 H 2,97 Na 9,66 P 13,0 S 26,80

Gef. C 44,84 H 4,65 Na 9,2 P 12,7 S 26,4

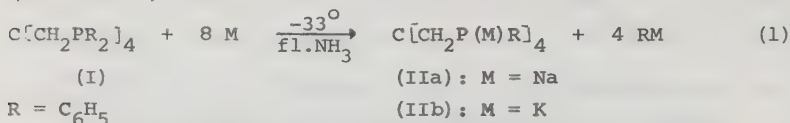
Mol.-Gew. 455 (osmometrisch in DMF).

Leitfähigkeit in DMF (20°),

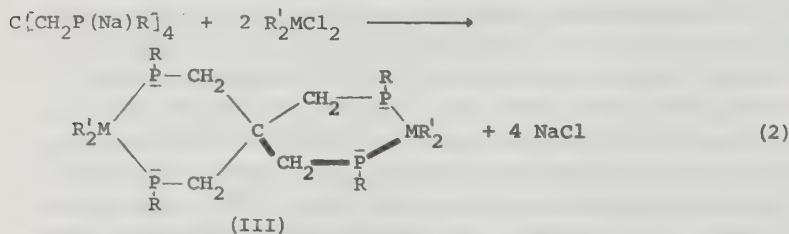
$$\mu = 121 [\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}], \quad \nu = 6,65 \cdot 10^3 [1 \text{ Mol}^{-1}].$$

Zusammenfassung

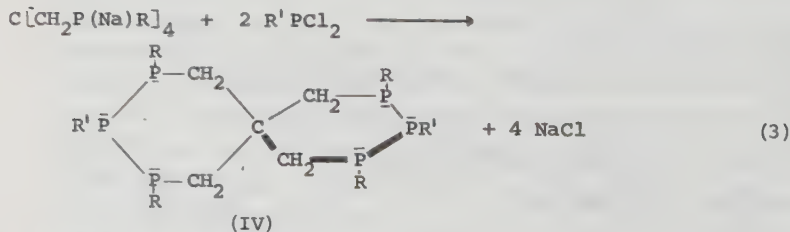
Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan (I) setzt sich mit elementarem Natrium oder Kalium in flüssigem NH_3 gemäß Gl. (1) zu Tetrakis(alkalimetallphenylphosphinomethyl)methan (II a und b) um.



Wie insbesondere für (IIa) gezeigt werden konnte, reagiert dieses auf Grund seines Neopentangerüsts bevorzugt als zweimal zweizähliger Reaktionspartner und setzt sich mit Organo-nichtmetall- oder Organo-metall-dihalogeniden im Molverhältnis 1 : 2 in Tetrahydrofuran (THF) zu kovalenten nichtmetall- bzw. metallhaltigen Spiroheterocyclen um:

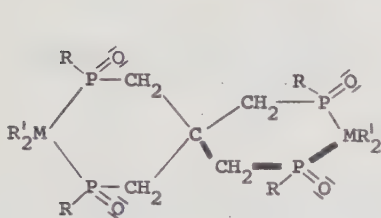


M = Si, Ge, Sn; R = R' = C_6H_5 . M = Zr, Hf; R = C_6H_5 ; R' = $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$.

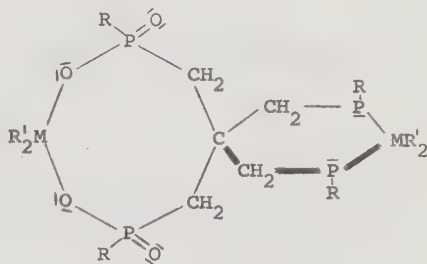


R = C_6H_5 ; R' = C_6H_5 , C_2H_5 .

IR-spektroskopische Untersuchungen, Molekulargewichtsbestimmungen und Elementaranalysen zeigen jedoch an, daß neben (III) und (IV) u. a. vorwiegend Spiroheterocyclen vom Typ (III a und b) bzw. (IV a) entstehen.

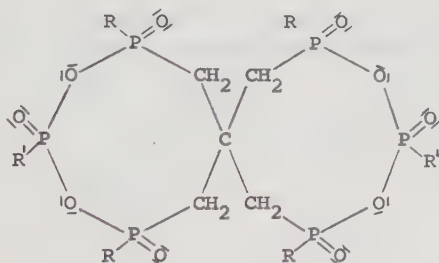


(III a)



(III b)

M = Si, Ge, Sn; R = R' = C₆H₅. M = Zr, Hf; R = C₆H₅; R' = π-C₅H₅.



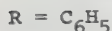
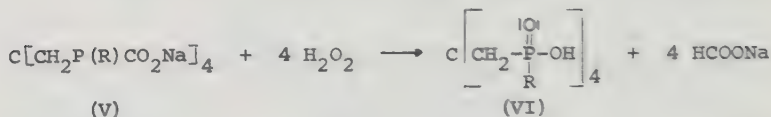
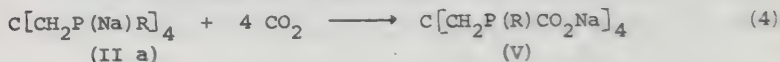
(IV a)

R = C₆H₅; R' = C₆H₅, C₂H₅.

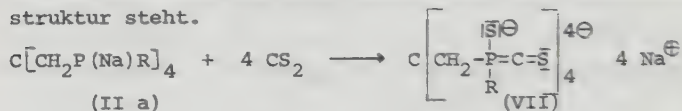
Der Sauerstoff der P-O- bzw. P⁺-O⁻-Gruppen dürfte dem Lösungsmittel, Tetrahydrofuran, entstammen. Auf welche Weise dieses unter den gegebenen Reaktionsbedingungen und möglicherweise unter dem Einfluß des Tetraphosphids (II a) zerfällt, konnte bisher nicht zweifelsfrei geklärt werden.

Mit CO₂ setzt sich (II a) gemäß Gl. (4) zu Tetrakis(natriumcarboxyl-phenylphosphinomethyl)methan (V) um, das durch verdünntes H₂O₂ in die Phosphinsäure (VI) übergeführt werden kann.

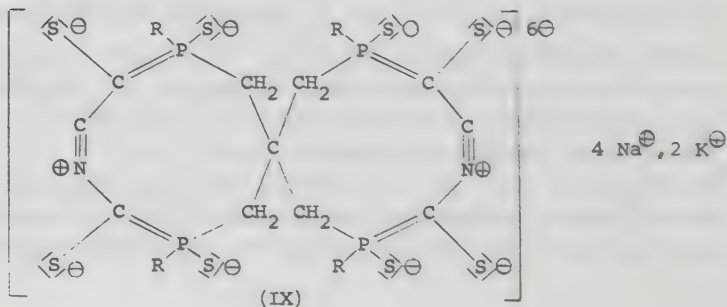
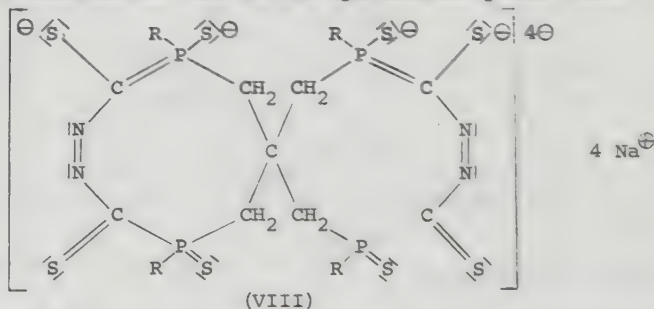
Letztere ist auch durch direkte Umsetzung von (II a) mit verdünntem H_2O_2 zugänglich.

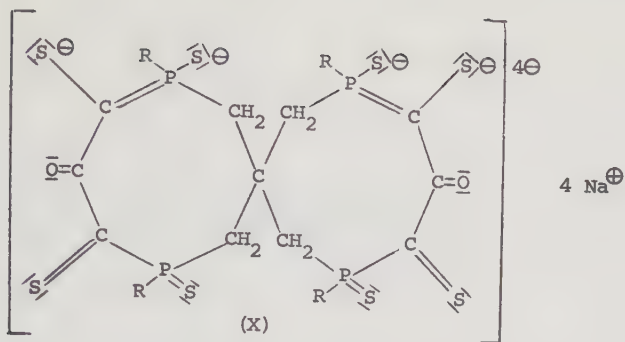


Mit CS_2 bildet hingegen (II a) das salzartige Thioketen (VII), das in Mesomerie mit einer Thiocarben- und Thiocarboniumstruktur steht.



Das sehr reaktionsfähige (VII) bildet mit N_2 und den isoelektronischen $\text{CN}^\ominus$ und CO die Spiroheterocyclen (VIII - X).





Lebenslauf

Franz Poersch

geboren am 29. Oktober 1938 in Chemnitz

als Sohn des Amtsgerichtsdirektors Dr. Lothar Poersch
und dessen Ehefrau Regine, geb. Klinkhardt.

Seit dem 21. März 1963 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1944 - 1946 Volksschule in Bad Tölz

1947 - 1948 Volksschule in Selb

1948 - 1956 Oberrealschule in Selb

1957 - 1958 Oberrealschule Schloß Gaibach/Ufr.

Reifezeugnis dieser Schule vom 15. Juli 1958.

Seit dem Wintersemester 1958/59 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Diplomchemiker-Vorexamen am 16. November 1962

Diplomchemiker-Hauptexamen am 1. Oktober 1966

Seit dem 1. Oktober 1966 wissenschaftliche Hilfskraft am
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
